

Dy₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 성질 및 안정성

The Electrical Properties and Stability of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors Doped with Dy₂O₃

남 춘 우* 윤 한 수*
Choon-Woo Nahm*, Han-Soo Yoon*

Abstract

The electrical properties and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors consisting of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based ceramics were investigated in the Dy₂O₃ additive content range of 0.0 to 2.0 mol%. The density was nearly constant 5.62 g/cm³ corresponding to 97% of theoretical density as Dy₂O₃ additive content increases up to 0.5 mol%. However, the density decreased as Dy₂O₃ additive content is further increased. The average grain size was decreased in the range of 18.2 to 8.7 μm with increasing Dy₂O₃ additive content. Pr₆O₁₁-based ZnO varistors doped with 0.5 mol% Dy₂O₃ exhibited a good nonlinearity, which is 37.76 in the nonlinear exponent and 5.36 μA in the leakage current. And they exhibited very high stability, which the variation rate of varistor voltage is 1.73%, even under the continuous d.c. stress (0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/12h). Consequently, it was estimated that ZnO-0.5 mol% Pr₆O₁₁-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Dy₂O₃ based ceramics will be sufficiently used as a basic composition to develop the advanced Pr₆O₁₁-based ZnO varistors in the future.

Key Words(중요용어) : Pr₆O₁₁-based ZnO varistors (Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터), Dy₂O₃ (희토류계 디스프로시움 산화물), Nonlinearity (비직선성), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류), Stability (안정성)

1. 서 론

오늘날 전자기기의 반도체화는 소형화, 경량화, 다기능화를 목적으로 가전, 정보통신, 산업기기 등 다방면으로 불가피한 선택이 되고 있다. 특히 고도 정보화의 사회로 진입함에 따라 멀티미디어 기기의 확대는 가히 비약적이다. 전자기기는 반도체 부품 및

기기의 소형화, IC화, 고밀도 실장화가 이루어지면서 필연적으로 저전압 동작, 저내전압이 따르게 되어 종래와 동일한 뇌써지나 개폐써지에 대해서도 전자기기의 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번히 발생하고 있다. 써지 대책으로서는 소형화, 경량화, 경제성 측면에서 볼 때 기기의 내전압 증가보다는 바리스터를 사용하는 것이 보다 효과적이다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 고에너지 흡수성을 가지고 있기 때문에 각종 써지로부터 전자기기를 보호하는 써지 흡수소자(surge absorber) 및 송·배전 전력기기 등의 전력설비를 보호하는 피뢰기(surge arrester)의 핵심소자(core elements)로서 광범위하게 응용되고 있다¹⁾³⁾.

현재의 ZnO 바리스터는 1975년에 본격적으로 응

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산 24 번지,
Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664
E-mail : cwnahm@hyomin.donggeui.ac.kr)
2000년 1월 28일 접수, 2000년 4월 12일 심사완료

용되기 시작한 Bi_2O_3 를 근간으로한, 소위 Bi_2O_3 계 ZnO 바리스터이다. 이 바리스터는 그간에 전도기구, 첨가물 및 제조공정에 대한 다양한 연구결과로 성능이 뛰어난 바리스터로 널리 알려져 있다. 그러나 Bi_2O_3 계 ZnO 바리스터는 다음과 같은 몇가지 문제점을 가지고 있다. Bi_2O_3 가 산화물로서는 비교적 융점 (825°C)이 낮아 액상소결시 Bi가 휘발하여 특성의 변화를 가져온다는 점, 액상의 존재에 따른 첨가물간의 반응이 활발하여 많은 상을 생성시킨다는 점, 전기적으로 불필요한 상으로 인해 일정 부피내에 유효하게 수의 감소로 써지흡수 능력의 약화를 초래한다는 점, 그리고 실제 응용에 10여 가지 이상의 첨가물을 필요로 한다는 점 등이다. 최근에는 이와 같은 문제점을 해결하려는 방법의 하나로 Bi_2O_3 대신 Pr_6O_{11} 을 첨가시킨 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{14, 13)}. 지금까지 연구된 결과만으로 볼 때 앞에서 언급한 Bi_2O_3 계 ZnO 바리스터의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 그 이유로는 3성분계 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO 만으로도 상당히 양호한 바리스터 특성을 나타내고 있고^{16, 8)}, ZnO 결정립과 입간상만으로 구성된 단순한 미세구조를 가지고 있어 단위 두께 내에 많은 유효 마이크로 바리스터가 존재하며^{14, 6)}, 안정성이 좋다는 점이다^{19, 12)}. 그러나 아직까지 실용화시키는데는 해결해야할 문제점이 적지 않다. 대부분의 연구가 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO 만으로 구성된 기초연구 수준이며, 이 3성분계로서는 응용에 한계가 있고, Bi_2O_3 계 ZnO 바리스터와 비슷한 1300°C 이하의 소결온도에서는 소결성이 좋지 않아 안정성이 매우 좋지 않다. 따라서 미세구조에 있어서 소결성의 Pr/Co 조성비 및 소결온도의 존재성이 크에 따라 비직선성 및 안정성을 향상시킬 수 있는 첨가물 개발이 요구된다. 그러한 가운데서도 일부 상용화될 수 있는 4~5 성분계 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터가 보고된 바 있다¹¹⁻¹³⁾.

본 연구에서는 비직선 지수가 35 이상으로 d.c. 스트레스에 안정성이 뛰어난 Dy_2O_3 가 첨가된 4성분계 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 (ZPCD) 바리스터를 보고한다.

2. 실험 방법

순도가 99.9%인 시료를 시료 조성식 $(98.5-x)$ mol% ZnO+0.5 mol% Pr_6O_{11} +1.0 mol% CoO+x mol% Dy_2O_3 ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0$)에 따라 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌

용기에 넣어 24시간 동안 불밀하였다. 120°C 에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C 에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 $240^\circ\text{C}/\text{h}$ 이 되는 승온 및 하강율로 1350°C 에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척한 후, Ag-페이스트를 직경이 5 mm되게 양면에 도포한 다음, 오음성 접촉이 되게 600°C 에서 10분간 열처리하였다.

I-V 특성은 Keithley 237 I-V 일렉트로미터를 사용하여 전류밀도 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다. 바리스터 전압 ($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 전압으로 정의하였으며, 누설전류 (I_ℓ)는 $0.80 V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 정의되었으며, 비직선 지수 (α)는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E_1, E_2 는 각각 $J_1 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2, J_2 = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

C-V 특성은 QuadTech 7600 LCR 미터와 Keithley 617 일렉트로미터를 사용하여 $1 \text{ kHz}/1 \text{ V}_{\text{rms}}$ 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도 (N_d)와 입계에서의 장벽높이 (ϕ_b)는 Mukae 등에 의해 제안된 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$ 와 같은 식으로 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다¹⁴⁾. 여기서 C_b 는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{b0} 는 입계당 인가전압 $V_{gb} = 0 \text{ V}$ 일 때 C_b , q 는 전자의 전하량, ϵ 는 ZnO의 유전율 ($8.5 \epsilon_0$)이다. 입계에서의 계면상태밀도 (N_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 $N_t = (2\epsilon\phi_b N_d)^{1/2}$ 식으로 구하였다¹⁴⁾. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭 (t)은 $N_d \cdot t = N_t$ 관계식¹⁵⁾을 이용하여 구하였다.

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가전의 I-V 특성, C-V 특성을 측정할 시편에 다음과 같은 각각의 d.c. 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가 시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스- $0.80 V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$

2차 스트레스- $(0.80 V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.85 V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/12\text{h})$.

3차 스트레스- $(0.80 V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.85 V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.90 V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/12\text{h})$.

4차 스트레스- $(0.80 V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.85 V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.90 V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/12\text{h}) + (0.95 V_{1\text{mA}}/125^\circ\text{C}/12\text{h})$.

℃/ 12h).

5차 스트레스-(0.80 $V_{1mA}/90^{\circ}C/12h$)+(0.85 $V_{1mA}/115^{\circ}C/12h$)+(0.90 $V_{1mA}/120^{\circ}C/12h$)+(0.95 $V_{1mA}/125^{\circ}C/12h$)+(0.95 $V_{1mA}/150^{\circ}C/12h$).

1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

바리스터 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 양면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al_2O_3 분말로 폴리싱한 다음, 초음파 세척하였다. 1100℃에서 10분 동안 열적 예칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기 (d)는 선형교차기

법^[16]에 의한 식, $d = 1.56C_{eff}/MNe_{eff}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, Ne_{eff} 은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정하였다. 세라믹스의 밀도 (ρ_m)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho = W\rho_0/(W - W_0)$ (ρ_0 는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1350℃에서 소결된 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립과 입간상 외에는 다른 상이 존재하지

그림 1. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 세라믹스의 미세구조. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCD ceramics with Dy_2O_3 additive content. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

않는 단순한 미세조직을 나타내었다. 입간상은 Dy의 이온반경 (0.91Å)과 Pr의 이온반경 (1.01Å)이 Zn의 이온반경 (0.74Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Dy_2O_3 와 Pr_6O_{11} 가 입계로 편석하여 생긴 것으로 생각된다. 이러한 미세구조는 다른 희토류 산화물 첨가시와 같은 현상을 나타내었다^{17, 10)}. 평균 결정립 크기는 Dy_2O_3 첨가량에 따라 18.2, 15.5, 9.8, 8.7 μm 순으로 감소하였다.

ZPCD 세라믹스의 밀도는 Dy_2O_3 첨가량에 따라 5.62, 5.62, 5.08, 4.81 g/cm^3 로서 0.5 mol%까지는 거의 일정하였으나 그 이상 증가하면 오히려 밀도가

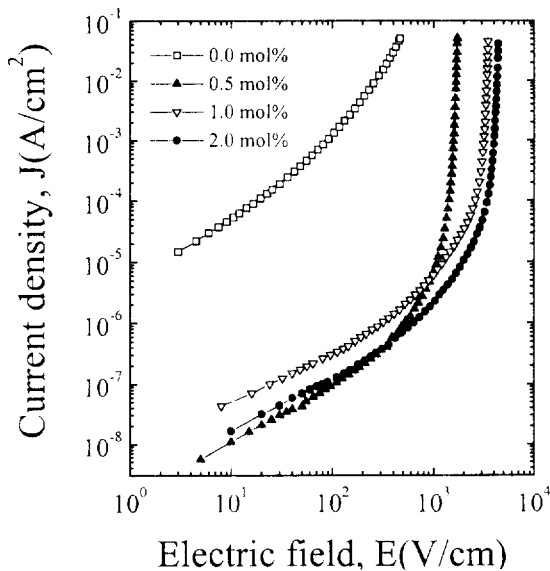


그림 2. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 바리스터의 J-E 특성.

Fig. 2. J-E characteristics of ZPCD varistors with Dy_2O_3 additive content.

감소하는 경향을 나타내었고, 0.5 mol% 첨가시의 경우 이론밀도의 97%였다. SEM 사진에서 알 수 있듯이 1.0, 2.0 mol% 첨가된 세라믹스는 기공이 많이 존재함을 볼 수 있고, 기공율은 0.5 mol% 이하인 경우는 2.85%였으나 0.5 mol% 이상인 경우는 10% 이상이었다. 이러한 밀도 차이는 나중에 언급될 안정성에 큰 영향을 미친다.

그림 2는 1350°C에서 소결된 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 바리스터의 J-E 특성곡선을 나타낸 것이다. Dy_2O_3 첨가 유무에 따라 비직선성에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 보다 자세한 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압 (V_{1mA})은 8.85~404.30 V/mm의 범위로 증가하였다. 이러한 증가는 결정립 크기의 감소에 따른 결과이다. 입계당 바리스터 전압은 Dy_2O_3 첨가시 일반적으로 알려진 2~4 V 범위내 있음을 확인 할 수 있다. 비직선 지수 (α)는 Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터의 경우는 2.08 정도로 매우 낮고, 누설전류 (I_s)가 133.79 μA 의 매우 높은 값을 나타냄으로서 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 그러나 Dy_2O_3 첨가시, 비직선 지수가 30 이상으로 크게 증가함으로써 Dy_2O_3 가 비직선성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 그 중에서도 0.5 mol% Dy_2O_3 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 37.76 정도이고, 누설전류가 5.36 μA 로 4성분계만으로는 비교적 양호한 비직선성을 나타내었다. 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 비직선성은 0.5 mol% 첨가의 것보다 약간 더 높으나, 누설전류가 2배 정도 훨씬 높아 나중에 언급될 안정성은 크게 떨어질 것으로 보인다.

그림 3은 1350°C에서 소결된 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 바리스터의 C-V 특성 나타낸 것이다. 자세한 C-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 결정립의 도너농도 (N_d)는 Dy_2O_3 첨가량에 따라 감소하였다. 특히 Dy_2O_3 첨가유무에 따라 큰 폭으로 감

표 1. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 바리스터의 I-V 및 C-V 특성 파라미터

Table 1. I-V and C-V characteristic parameters of ZPCD varistors with Dy_2O_3 additive content

Dy_2O_3 content (mol%)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_s (μA)	N_d ($10^{18}/cm^3$)	N_i ($10^{12}/cm^2$)	ϕ_b (eV)	t (nm)
0.0	8.85	0.16	2.08	133.79	14.61	6.28	0.29	4.30
0.5	158.23	2.46	37.76	5.36	2.64	5.26	1.12	19.92
1.0	317.32	3.10	33.41	17.04	1.97	5.27	1.50	26.75
2.0	404.30	3.51	39.70	10.51	0.55	3.23	2.02	58.73

소하였다. 따라서 Dy_2O_3 는 억셉터 첨가제인 것으로 나타났다. 계면상태밀도 (N_i)도 역시 도너농도와 같은 감소경향을 나타내었다. 장벽높이 (ϕ_b)는 Dy_2O_3 첨가량에 따라 0.29~2.02 eV 범위로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 $\phi_b \propto N_i^2/N_d$ 관계로부터 계면상태밀도의 감소비율보다 도너농도의 감소비율 폭이 크기 때문에 증가한 것으로 생각된다. 공핍층 폭 (t)은 $t = N_i/N_d$ 관계에서 N_i 와 N_d 의 중·감 비율에 의해 결정된다. 공핍층 폭의 변화경향도 같은 의미로 해석하면 이해할 수 있다. 특히 Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터의 입계 양쪽의 공핍층 폭은 대략 80Å 정도로 작다. 이것은 일반적으로 1300°C 소결시 도너농도가 $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 인데 반해 $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로서 10배 정도 높은 것에 기인하기 때문이다.

그림 4는 ZPCD 바리스터의 Dy_2O_3 첨가량별 연속적인 d.c. 스트레스에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터는 첨가된 바리스터와는 달리 누설전류가 큼에도 불구하고, 5차 스트레스에서도 열폭주 (thermal runaway) 현상이 일어나지 않았다. 이것은 I-V 특성의 유사 오음성 (ohmic-like)에 기인한 것이다. Dy_2O_3 가 첨가된 바리스터는 본 연구에서 설정한 스트레스 조건에 모

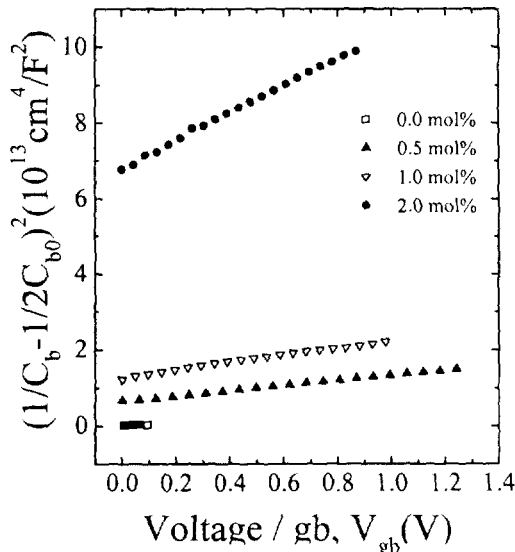


그림 3. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCD 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} .

Fig. 3. $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} of ZPCD varistors with Dy_2O_3 additive content.

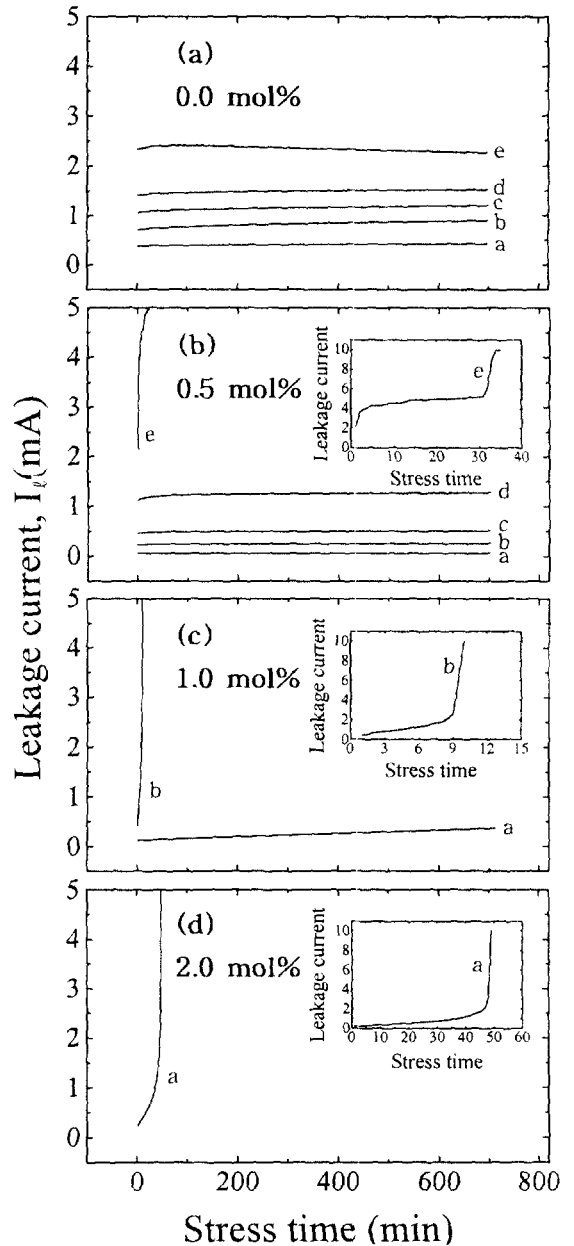


그림 4. Dy_2O_3 첨가량에 따른 여러 d.c. 스트레스 동안 ZPCD 바리스터의 누설전류 a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 4. Leakage current of ZPCD varistors with Dy_2O_3 additive content during various d.c. stresses. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

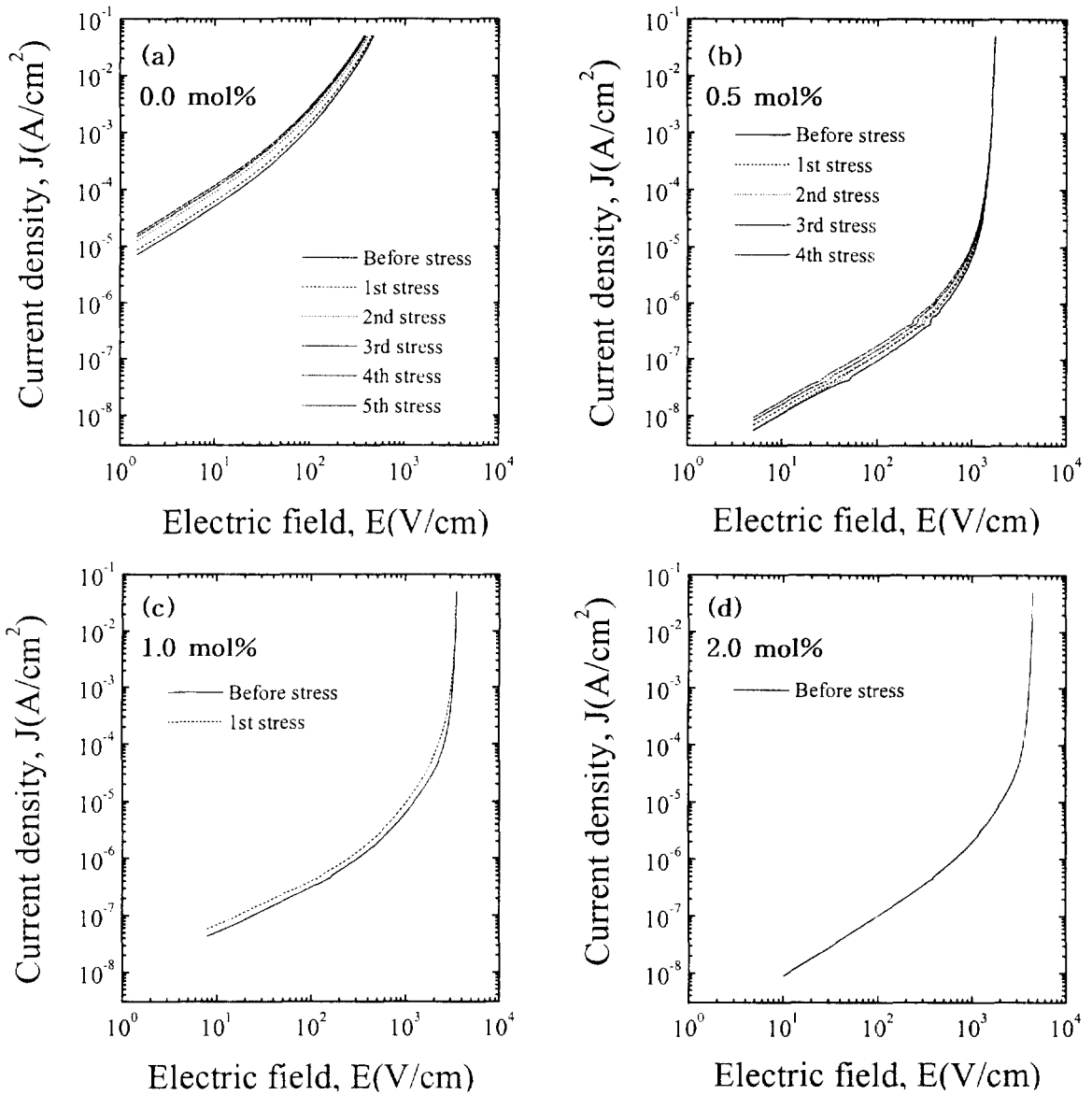


그림 5. Dy_2O_3 첨가량에 따른 여러 d.c. 스트레스전·후의 ZPCD 바리스터의 J-E 특성.

Fig. 5. J-E characteristics of ZPCD varistors with Dy_2O_3 additive content before and after various d.c. stresses.

두 열폭주현상이 일어났다. 그러나 0.5 mol% Dy_2O_3 의 바리스터는 4차 스트레스까지 스트레스 인가동안 누설전류가 거의 일정하여 매우 안정된 누설전류 특성을 보였다. Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 열폭주 현상은 0.5 mol%는 4차에서, 1.0 mol%는 2차에서,

2.0 mol%는 1차에서 상대적으로 약한 스트레스에서 일어났다. 이것은 Dy_2O_3 첨가량에 따라 밀도감소에 따른 유효 입계 수의 감소로 입계당 전류밀도가 증가하기 때문이다.

여러 스트레스 인가전·후의 J-E 특성곡선의 변화

표 2. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 여러 d.c. 스트레스전·후의 ZPCD 바리스터의 I-V 특성 파라미터 변화
 Table 2. Variation of I-V characteristic parameters of ZPCD varistors with Dy₂O₃ additive content before and after various d.c. stresses

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	Stress conditions	V _{1mA} (V/mm)	%ΔV _{1mA}	α	%Δα	I _r (μA)	%ΔI _r	φ _b (eV)	%Δφ _b
0.0	Before	8.85	0	2.08	0	133.79	0	0.29	0
	1st	7.92	-10.51	2.01	-3.37	135.56	1.32	0.29	0
	2nd	6.47	-26.89	1.89	-9.13	139.07	3.95	0.27	-6.90
	3rd	5.76	-34.92	1.83	-12.02	140.17	4.77	0.27	-6.90
	4th	5.42	-38.76	1.80	-13.46	141.07	5.44	0.10	-65.52
	5th	5.37	-39.32	1.82	-12.50	140.60	5.09	0.11	-62.07
0.5	Before	158.23	0	37.76	0	5.36	0	1.12	0
	1st	157.86	-0.23	36.92	-2.23	6.20	15.67	1.11	-0.89
	2nd	157.24	-0.63	36.22	-4.08	6.87	28.17	1.06	-5.36
	3rd	156.58	-1.04	35.38	-6.30	7.46	39.18	0.91	-18.75
	4th	155.49	-1.73	33.83	-10.41	8.25	53.86	0.91	-18.75
	5th	thermal runaway							
1.0	Before	317.32	0	33.44	0	17.04	0	1.50	0
	1st	304.71	-3.97	24.24	-27.51	28.44	66.90	1.19	-26.67
	2nd	thermal runaway							
2.0	Before	404.30	0	39.70	0	10.51	0	2.02	0
	1st	thermal runaway							

를 그림 5에 나타내었다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 스트레스후의 특성곡선의 수가 줄어 든 것은 열폭주 발생시 스트레스에 따른 실질적인 I-V 데이터를 정확히 알 수 없기 때문에 열폭주가 일어나기 전까지의 곡선만 나타낸 것이다. 스트레스 따른 특성곡선들 간의 변화폭은 안정성과 직접 관련되는 것으로서 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가된 바리스터가 가장 적음을 확인할 수 있다. 즉 안정성이 가장 우수하다고 할 수 있다. 스트레스전·후의 바리스터 전압, 비직선 지수, 누설전류를 표 2에 나타내었다. 이러한 변화는 장벽높이의 변화와 직접적으로 관계된다. 스트레스에 따라 노화가 진행되는 것은 외부에서 인가된 스트레스 전압이 입계부위의 공핍층에 대부분 인가됨으로서 장벽높이 감소에 따른 결과이다. 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가된 바리스터가 스트레스에 따라 장벽높이

변화율이 가장 낮음을 알 수 있다. I-V 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 바리스터 전압 변화율 (%ΔV_{1mA})은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 일반적으로 상용의 바리스터의 경우 (0.85 V_{1mA}/85°C/1000h 조건에서 %ΔV_{1mA}≤10%로 규정하고 있다. 스트레스에 따른 바리스터의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 가능한 %ΔV_{1mA}이 작은 것이 안정성이 좋은 바리스터라 할 수 있다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 열폭주현상은 일어나지 않았으나, 1차 스트레스 때부터 %ΔV_{1mA}>10%로 상당히 노화되었다.

Dy₂O₃가 1.0, 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 각각 2, 1차 스트레스에서 열폭주가 일어남으로서 쉽게 노화되었다. 이것은 I-V 특성의 누설전류가 10 μA 이상으로 높고, 미세구조의 밀도가 90% 이하의 잔기

석, 미세구조적 특성저하에 기인한 것이다. 특히 2.0 mol%인 경우가 1.0 mol% 보다 누설전류가 훨씬 작음에도 불구하고 1차 스트레스에서 열폭주현상이 일어나는 것으로 보아 밀도가 누설전류보다 안정성에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 이에 반하여 I-V 특성이 양호하고, 밀도가 이론밀도의 97%인 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 4차 스트레스에서도 $\% \Delta V_{1mA}$ 가 2%에 못 미치는 1.73%의 낮은 변화율을 나타내었다. 이와 같은 낮은 변화율은 가혹한 스트레스 조건에 비추어 볼 때 안정성이 매우 우수함을 의미하는 것이고, 기 보고된 이트리아가 첨가된 5.0 mol% CoO를 갖는 5성분계의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 필적하는 안정성^{11,12)}을 갖일 뿐만 아니라 CoO가 1.0 mol% 첨가로 경제성면에서도 제조비용을 줄일 수 있는 잇점을 갖고 있다. 따라서 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCD 바리스터는 차세대 바리스터 제작에 응용 가능성이 매우 높을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO로 구성되는 3성분계 세라믹스에 Dy₂O₃ 첨가량에 따라 바리스터의 전기적 성질 및 안정성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 세라믹스의 밀도는 Dy₂O₃ 첨가량이 0.5 mol%까지는 이론밀도의 97%로 변화가 거의 없었으나 더 많은 첨가시 오히려 크게 감소하였다.
- 2) 바리스터 전압은 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 감소로 8.85~404.30 V/mm의 범위로 증가하였다.
- 3) Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터의 경우, 비직선 지수는 2.08 정도로 매우 낮았으나 Dy₂O₃ 첨가시, 비직선 지수가 30 이상으로 크게 증가함으로써 Dy₂O₃가 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제임을 알 수 있었다.
- 4) 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 37.76 정도이고, 누설전류가 5.36 μ A로 4성분계 만으로는 매우 양호한 비직선성을 나타내었다.
- 5) 바리스터의 안정성은 누설전류보다 소결밀도에 더 크게 의존하였으며, 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가된 바리스터는 연속적인 d.c. 스트레스 (0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/12h)에서도 바리스터 전압 변화율이 1.73% 정도로 안정성이 매우 우수하였

다.

이상의 결론으로부터 Dy₂O₃는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 비직선성 및 안정성 개선용 첨가제임을 발견하였고, 98.0 mol% ZnO-0.5 mol% Pr₆O₁₁-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Dy₂O₃는 4성분계 만으로도 비직선성이 우수할 뿐만 아니라 안정성이 우수하여 차세대 바리스터 제작의 기본조성물로 충분히 사용될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] 노瀬 昇, "電子セラミクス," 오ーム社, pp. 90~93, 1985.
- [2] 뉴-ケラスシリーズ 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] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法," 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 Pr₆O₁₁-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, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
- [7] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ Based Ceramics," J. Mat. Sci. Lett., 19, 271~274, 2000.
- [8] 남춘우, 박춘현, 윤환수, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성," 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, pp. 1025~1032, 1999.
- [9] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ Based Varistors," J. Mat. Sci. Lett., 19, 725~727, 2000.
- [10] C. W. Nahm, "Pr₆O₁₁-Based ZnO Ceramic V-

aristors Doped with Er_2O_3 Having a High Stability under Continuous d.c. Stress," J. Mat. Sci. Lett., submitted.

- [11] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with Y_2O_3 ," J. Mat. Sci., 35, 3037~3042, 2000.
- [12] 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
- [13] 남춘우, 정순철, 이외천, " Y_2O_3 첨가에 따른 $\text{ZnO}:\text{Pr}$ 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- [14] K. Mukae, K Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
- [15] L. Hozer, "Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
- [16] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics." J. Am. Ceram. Soc., Vol. 97-12, pp. 109~111, 1972.