

사마륨 옥사이드가 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 전도특성

윤한수, 박춘현, 남춘우  
동의대학교 전기공학과

Conduction Characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistor Added with Samarium Oxides

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

**Abstract** - The conduction characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor were investigated. ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistor were sintered at 1300°C and 1350°C in the addition range 0.0~2.0mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. ZnO varistors which are added with 1.0mol% at each temperature exhibited best excellent conduction characteristics, namely the nonlinear exponent was 42.05 at 1300°C, 36.79 at 1350°C and leakage current was 9.16μA at 1300°C, 11.7μA at 1350°C. Consequently, it is estimated that ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistors, which Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added 1.0mol% is to be used as a basic composition of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors.

에 넣고, 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이스된 Current/Voltage Source Measure Unit(Keithley 237)를 사용하여, 298K에서 펄스폭이 1ms, 듀티 사이클이 0.5ms인 선형 계단전압을 인가하는 방법으로 전류밀도를 50mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압(V<sub>1mA</sub>)은 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐를 때의 전압으로 하였으며, 누설전류(I<sub>l</sub>)는 바리스터 전압의 80%되는 전압에서 측정하였다. 비직선 지수(α)는 α=log(J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>)/log(E<sub>2</sub>/E<sub>1</sub>)의 관계식에서 측정하였다. 여기서 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>는 J<sub>1</sub>=1mA/cm<sup>2</sup>, J<sub>2</sub>=10mA/cm<sup>2</sup>에 대응되는 전계이다.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 비직선적인 I-V 특성을 나타내는 입계효과를 이용한 대표적인 세라믹 반도체 소자이다. 특히 ZnO 바리스터는 지금까지 개발된 바리스터 중에서도 그 특성이 가장 우수하여 전자기기의 반도체 소자나, 회로시스템을 보호하는 서지흡수소자에서부터 안정된 전력설비를 위한 송·배전용 파뢰기의 핵심소자에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> ZnO 바리스터는 비오염성 특성을 유발시키는 첨가물로 크게 Bi계와 Pr계로 나눌 수 있다.

많은 연구가 이루어진 Bi계와는 달리 Pr계 ZnO 바리스터에 대한 연구는 아직까지는 활발하지 않을 뿐만 아니라 연구의 대부분도 조성물이 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO 중심의 3성분계에 한정된 것이며, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대한 다양한 연구가 이루어지지 않고 있다.<sup>3-5)</sup> 최근의 연구결과를 보면 Pr계 ZnO 바리스터에서 양호한 특성이 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>6-9)</sup>

본 논문에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초 연구로서 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO의 3성분계에 희토류 금속산화물인 사마륨 옥사이드(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터를 제작하여 I-V 특성을 조사하고, 사마륨 옥사이드가 첨가제로서의 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 바리스터의 제작

(98.5-x)mol% ZnO + 0.5mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 1.0mol% CoO + xmol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성식에 따라 0.1mg의 오차범위까지 평량한 후, 그림 1과 같은 바리스터 제작공정에 따라 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터를 제작하였다.

2.2 I-V 측정

ZnO 바리스터를 ±0.2°C의 편차를 나타내는 항온기

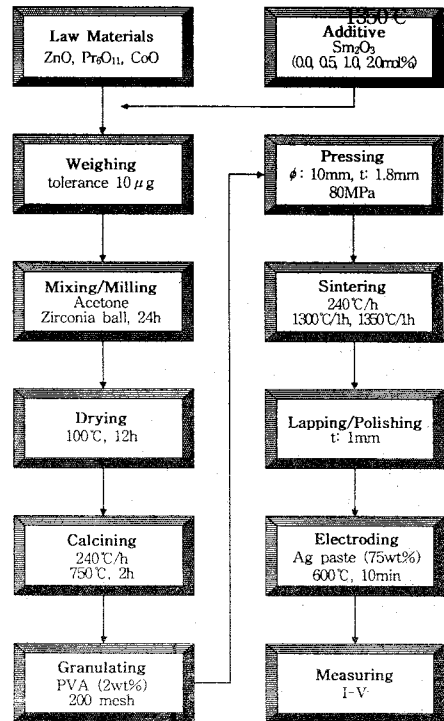


그림 1. ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터의 제작공정도

Fig. 1. Fabrication flow chart of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistor

3. 결과 및 고찰

그림 2는 1300°C와 1350°C에서 각각 소결된 ZnO 바리스터의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 J-E 특성을 나타낸 것으로 소결온도에 따라 특성곡선의 형태가 다소 차이가 나며, 1300°C에서보다 1350°C에서 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에

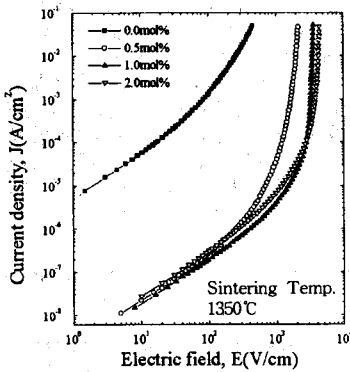
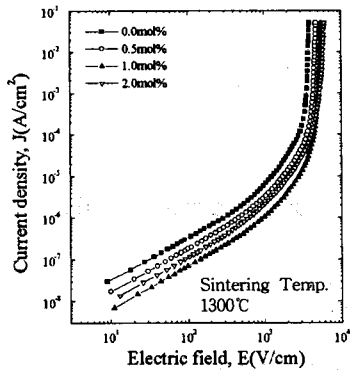


그림 2 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 J-E 특성  
 Fig. 2 J-E characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

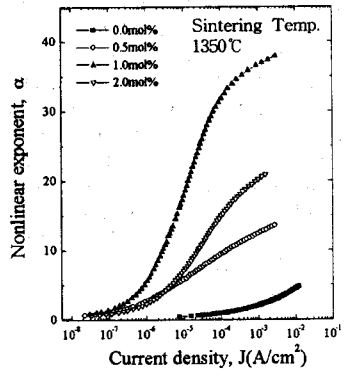
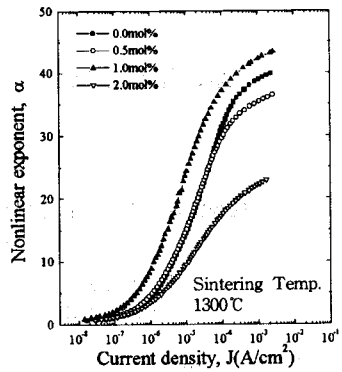


그림 3 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 α-J 특성  
 Fig. 3 α-J characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

따라 특성곡선의 변화가 심함을 알 수 있다. 소결온도에 관계없이 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.0mol% 첨가된 바리스터가 가장 양호한 비직선성을 나타냄을 직관적으로 알 수 있다. α는 정의식으로부터 알 수 있는 바와 같이 전류에 따라 변하는데 이러한 변화도를 그림 3에 α-J 관계로 나타냈다. 그림 3에서 J-E 특성의 예비항복영역에서는 전류 밀도에 따라 매우 낮게 증가하지만 knee 부위에서는 급격히 증가하며, 항복영역에서 증가율이 감소되면서 최고치에 도달함을 알 수 있다.

그림 4는 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 바리스터 전압을 나타낸 것으로 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 1300°C의 소결온도에서는 바리스터 전압이 348.90~521.83V/mm으로 증가하였고, 1350°C에서는 8.48~381.28V/mm로 증가하였다. 소결온도와 무관하게 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압이 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 바리스터의 비직선 지수를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 1300°C에서 소결된 ZnO 바리스터가 1350°C에서 소결된 ZnO 바리스터보다 비직선 지수가 양호한 것으로 나타났으며, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.0mol%가 첨가된 ZnO 바리스터가 각 온도에서 가장 높은 42.05와 36.79를 나타내었다. 그리고 비직선 지수는 온도에 관계없이 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 1.0mol%까지는 증가하다가 그 후에는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

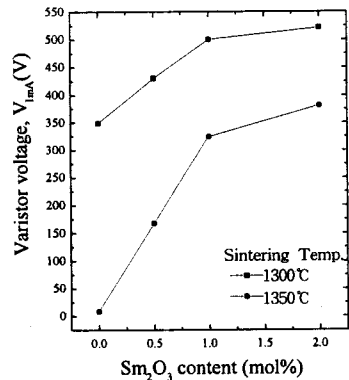


그림 4 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터의 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 바리스터 전압

Fig. 4 The varistor voltage of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

그림 6은  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 바리스터의 누설전류를 나타낸 것으로 그림 5와 비교해 볼 때 비직선 지수가 가장 높은 1.0mol%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가된 ZnO 바리스터가 가장 낮은  $9.16\mu\text{A}$ 의 누설전류를 가지고 있고, 비직선 지수가 낮아지면서 누설전류는 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

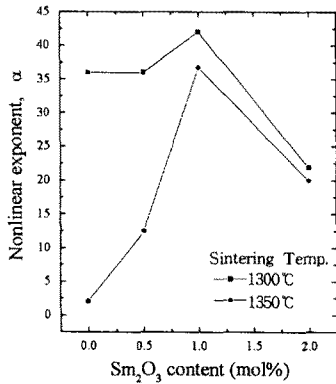


그림 5 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 계 ZnO 바리스터의  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 비직선 지수

Fig. 5 The nonlinear exponent of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -based ZnO varistors sintered at 1300°C and 1350°C with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  additive content

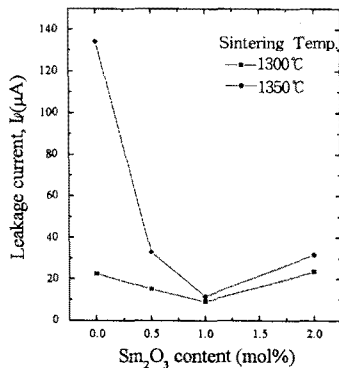


그림 6 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 계 ZnO 바리스터의  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 누설전류

Fig. 6 The leakage current of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -based ZnO varistors sintered at 1300°C and 1350°C with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  additive content

#### 4. 결 론

본 논문에서는 ZnO,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , CoO,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 로 구성된 ZnO 바리스터를 제작하여 전도특성을 조사하였다. 소결온도에 관계없이  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 비직선 지수는 증가하나 1.0mol% 첨가시에 최대를 나타내고 그 후에는 급격히 감소하였다. 누설전류도 비직선 지수와 같은 경향을 나타냈다. 동일  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가량에 대해 1350°C에서보다 1300°C에서 소결된 ZnO 바리스터가 보다 양호한 바리스터 특성을 나타냈으며,

1.0mol%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  첨가시 비직선 지수는 42.05, 누설전류는  $9.16\mu\text{A}$ 를 나타내므로서 4성분계에서 얻을 수 있는 것으로는 상당히 양호한 특성으로 향후 Pr계 ZnO 바리스터를 개발하는데 첨가제로 응용가능할 것으로 판단된다.

#### [참 고 문 헌]

1. 뉴-클래스시리즈 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.
2. 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
3. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Based ZnO Varistor," J. Appl Phys., Vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
4. A. B. Alles, R. Puskas, G. Collahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
5. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxidized in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
6. 남춘우, 정순철, 이희천, "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
7. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
8. 윤한수, 박춘현, 남춘우, "ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Er}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스의 바리스터 특성," 한국전기전자재료학회춘계학술대회논문집, pp. 308~311, 1999.
9. 박춘현, 윤한수, 남춘우, "네오디뮴이 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 I-V 특성," 한국전기전자재료학회춘계학술대회논문집, pp. 312~316, 1999.