

# 네오디뮴이 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 I-V 특성

## I-V Characteristics of Praseodymium-Based ZnO Varistors Doped with Neodymium

박 춘 현, 윤 한 수, 남 춘 우  
동의대학교 전기공학과

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

### Abstract

I-V characteristics of Praseodymium-based ZnO varistor doped with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the range 0.0~2.0mol% sintered at 1300°C and 1350°C were investigated. In the all sides, ZnO varistors sintered at 1300°C exhibited much better varistor characteristics than that at 1350°C. All ZnO varistors doped with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1300°C exhibited good varistor characteristics but particularly ZnO varistor doped with 1.0mol% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the best characteristics, which the nonlinear is 65.2 and the leakage current is 4.5μA. It is estimated that ZnO varistor doped with 1.0mol% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> will begin to be sufficiently used as basic composition to fabricate a good varistor.

**Keywords(중요용어)** : Praseodymium-based ZnO varistor(프라세오디뮴계 산화아연 바리스터), Neodymium oxide (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 네오디뮴 산화물), Nonlinear coefficient(비직선 지수), Leakage current(누설전류)

### 1. 서 론

바리스터(Varistor)라고 하는 것은 인가전압에 따라 저항이 현저히 변하는 소위 전압 의존성 저항체로서 바리스터 전압이라 불리는 어느 임계전압 이하에서는 저항이 매우 높아 절연체로 작용하며, 임계전압 이상에서는 급격히 저항이 낮아지는 양도체로 작용하는 성질을 나타낸다.<sup>1)</sup>

이와 같이 매우 높은 비직선적 I-V 특성을 이용하여 전자기기의 반도체소자나, 회로 시스템을 유도 뇌서지, 개폐서지, 유도성부하서지 등의 각종 과도 이상전압으로부터 보호하는 서지흡수소자 및 전압 안정화소자로서 뿐만 아니라 낙뢰로부터 전력설비를 안전하게 보호하기 위한 송·배전용 피뢰기<sup>3)</sup>의 핵심소자에 이르기까지 전기전자 산업에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있다<sup>2)</sup>.

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 여러 부성분 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 금속 산화물을 첨가하여 전통적 세라믹 제조기법으로 만든 반도체 세라믹 소자<sup>4)</sup>로서 현재까지 개발된 바리스터 중에서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 널리 알려져 있다.

최근에는 보다 향상된 성능과 안정성을 개선시키

기 위해서 비직선성 유발 성분인 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>이 첨가된 ZnO 바리스터가 연구되고 있다<sup>5-8)</sup>.

본격적인 연구가 시작된 것은 최근으로 그 연구 결과가 매우 미미하긴 하나 지금까지의 연구결과로 보아 비교적 양호한 특성이 나타나는 등<sup>9,10)</sup> 관심의 대상이 되는 연구분야임에 틀림없다. 따라서 Bi계 ZnO 바리스터에서와 같이 Pr계에서도 전기적 특성이 세라믹스의 재료 조성물, 조성비, 소결온도 등의 여러 가지 요인에 의해 변할 것으로 예상할 수 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초연구의 하나로 지금까지 알려진 3성분계 기본 조성물인 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO에 희토류 산화물인 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하여 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZnO 바리스터의 I-V 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실 험

순도가 99.9%인 출발원료를 (98.5-x)mol% ZnO + 0.5mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 1.0mol% CoO + xmol% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10μg의 오차범위까지 평량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 100°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서

2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, PVA를 시료무게의 2wt% 첨가시켜 200mesh 체로 조립하였다. 800Kg/cm<sup>2</sup> 압력 하에서 직경이 10mm, 두께가 2.0mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 온도 승·하강율(240℃/h)인 1300℃와 1350℃에서 각각 1시간씩 소결하였다. 소결된 시편을 1.0mm 두께로 연마하여 40분간 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5mm되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다.

I-V 특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50mA/cm<sup>2</sup>까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압  $V_{1mA}$ 는 전류밀도가 1mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로, 누설전류  $I_L$ 은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수  $\alpha$ 는  $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서  $E_1$ ,  $E_2$ 는  $J_1 = 1\text{mA/cm}^2$ ,  $J_2 = 10\text{mA/cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

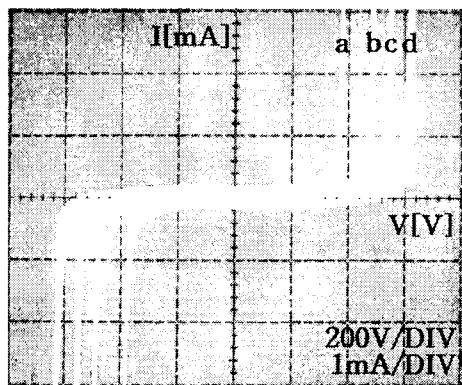
### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 곡선추적기로 관찰된 I-V 특성으로 1350℃에서 보다 1300℃에서 소결된 바리스터의 비직선성이 훨씬 뛰어남을 직관적으로 알 수 있다. 그림 2는 보다 자세한 I-V 특성을 조사하기 위해 그림 1을 대수논

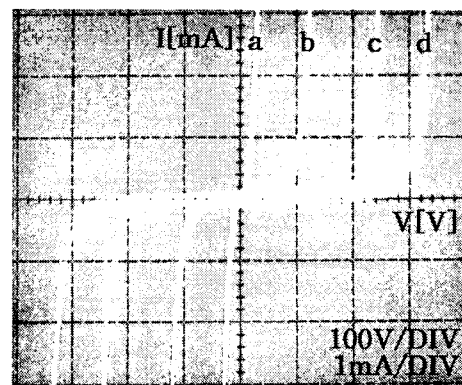
급으로 나타낸 것이며, 이 특성곡선으로부터 구한 I-V 특성 파라미터의 변화를 그림 3~그림 5에 나타냈다.

그림 3은 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 바리스터 전압을 나타낸 것으로, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 바리스터 전압은 1300℃에서는 348.9~584.1V/mm로, 1350℃에서는 8.4~282.5V/mm의 범위로 소결온도에 관계없이 높아짐을 관찰할 수 있었다. 이것은 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 결정립 크기가 감소에 따른 입계의 수의 증가로부터 오는 결과로 추측된다.

그림 4는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비직선 지수를 비교한 것으로 1350℃에서 보다 1300℃에서 제작된 소자가 첨가량 전 범위에 걸쳐 훨씬 양호한 특성을 나타냈다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 1300℃에서는 36, 56.3, 65.2로 증가하다 2.0mol%에서 53.11로 감소하였고, 1350℃에서는 2.1, 6.2, 17, 18.7로 증가하였다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.0mol% 첨가된 경우 1300℃에서는 비직선 지수가 36으로 기존에 잘 알려진 3성분계 (ZnO-0.5mol%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-5.0mol%CoO)와 비교시 아주 우수한 특성을 나타냈으며, 반면에 1350℃에서는 1300℃와는 대조적으로 비직선 지수가 2.1로 거의 선형성으로 나타난 것으로 보아 조성비에 맞는 소결온도의 중요성을 암시한다. 특히 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.0mol% 첨가된 경우 1300℃에서의 비직선 지수는 65.2로 매우 높은 값이 나타났으며, 이것은 Zn



(a) Sintering Temp. 1300℃



(b) Sintering Temp. 1350℃

그림 1. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 I-V 특성(실제사진) : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, (d) 2.0mol%.

Fig. 1. I-V characteristics of Pr-based ZnO varistor doped with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1300℃ and 1350℃ (actual photo) : (a) 0.0mol%, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol% and (d) 2.0mol%.

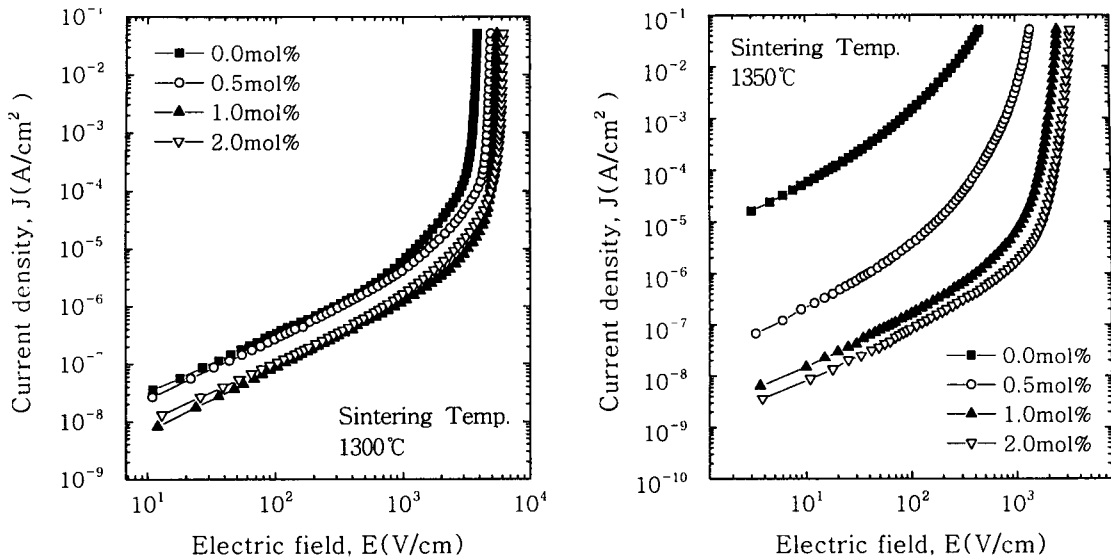


그림 2.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 J-E 특성  
 Fig. 2. J-E characteristics of Pr-based ZnO varistor doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sintered at 1300°C and 1350°C.

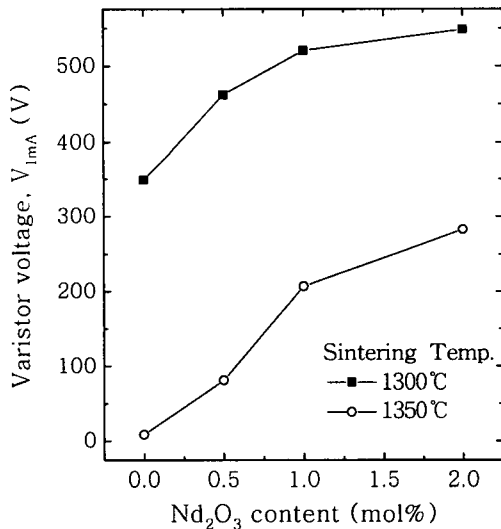


그림 3.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 바리스터 전압.  
 Fig. 3. Varistor voltage of Pr-based ZnO varistor doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sintered at 1300°C and 1350°C.

O-0.5mol%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-1.0mol%CoO의 3성분계와 1300°C의 소결온도를 감안해 볼 때 매우 놀랄만한 특성이다.

그림 5는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의

1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 누설전류를 나타낸 것으로 1350°C에서 보다 1300°C에서 제작된 소자가 양호한 누설전류를 가진다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가됨에 따라 1300°C에서는 22.5, 16.5, 4.5  $\mu\text{A}$ 로 감소하다 2.0mol%에서 13.0  $\mu\text{A}$ 로 증가하였고, 1350°C에서는 135, 75.7, 16.4, 13.1  $\mu\text{A}$ 로 감소하였다. 이것은 그림 4의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 비직선 지수의 변화와 잘 일치한다. 이러한 현상은 쇼트키 장벽높이의 변화경향에 기인하는 것으로 생각된다. 여기서 주목해야 할 것은 소결온도 1300°C에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1.0mol% 첨가된 소자의 누설전류는 4.5  $\mu\text{A}$ 로 매우 양호한 누설전류를 나타내었다.

따라서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1.0mol% 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터는 바리스터 성능지표인 비직선 지수와 누설전류 모두가 양호한 특성을 나타냈으며, 향후 향상된 ZnO 바리스터 제작에 기본조성물로서 충분히 응용 가능성이 있을 것으로 기대된다. 그리고 본 논문은 이러한 조성식에 1300°C의 소결온도를 중심으로 다양한 소결온도 변화를 주어 특성변화를 관찰해야 하는 과제를 안고 있다.

#### 4. 결 론

ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO의 3성분계에  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 0.0~2.0 mol%로 첨가하여 1300°C와 1350°C의 소결온도에서

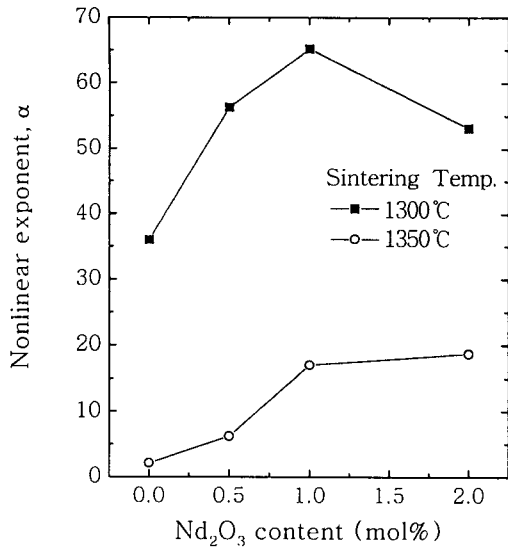


그림 4.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 비직선 지수.

Fig. 4. Nonlinear exponent of Pr-based ZnO varistor doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sintered at 1300°C and 1350°C.

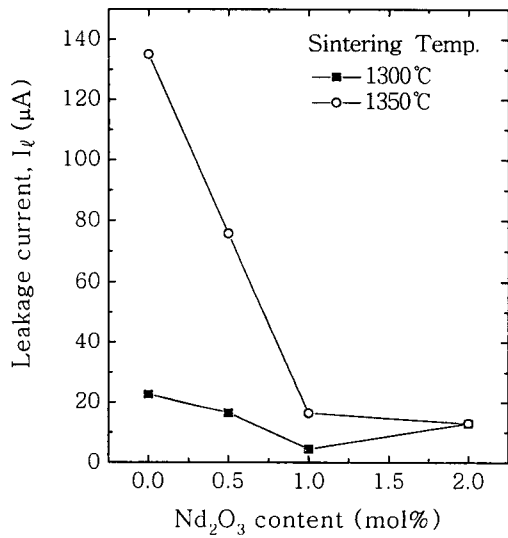


그림 5.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 누설전류.

Fig. 5. Leakage current of Pr-based ZnO varistor doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sintered at 1300°C and 1350°C.

제작된 Pr계 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 1300°C와 1350°C에서 제작된 바리스터 전압은  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따라 각각 348.9~584.1V/mm, 8.4~282.5V/mm의 범위로 증가하였다.
2. 비직선 지수는 1350°C에서 보다 1300°C에서 제작된 소자가 첨가량 전 범위에서 훨씬 양호한 특성을 나타냈으며, 특히  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1.0mol% 첨가된 경우 1300°C에서의 비직선 지수는 65.2로 매우 높은 값을 나타내었다.
3. 1300°C와 1350°C에서 제작된 바리스터의 누설 전류는 1350°C에서 보다 1300°C에서 제작된 소자가 양호한 특성을 나타냈으며, 특히  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1.0mol% 첨가된 경우 1300°C에서의 누설전류는  $4.5\mu\text{A}$ 로 매우 양호한 특성을 나타내었다.

따라서 1300°C에서 제작된  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1.0mol% 첨가의 Pr계 ZnO 바리스터는 매우 양호한 전도특성을 나타내었으며, 향후에 향상된 ZnO 바리스터 제작에 기본조성물로서 충분히 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

1. 一ノ瀬 昇, "電子セラミクス," オーム社, pp. 90~93, 1985.
2. 뉴-케라스 시리즈 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驗法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
4. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
5. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 16, pp. 1361~1368, 1977.
6. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effect of Liquid-Phase Sintering on The Properties of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Based ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol 70, pp. 6883~6890, 1991.
7. 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.

8. 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.
9. 남춘우, 정순철, 이의천, "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.
10. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998