

Y₂O₃ 첨가에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 특성

류정선*, 윤한수, 남춘우
동의대학교 전기공학과

Electrical Properties of Pr₆O₁₁-Based Varistors with Y₂O₃ Addition

Jung-Sun Ryu*, Han-Soo Yoon, Choon-Woo Nahm
Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

Abstract - The electrical characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors doped with Y₂O₃ in the range 0.0-4.0 mol% sintered at 1350°C were investigated. The varistor without Y₂O₃ exhibited very low nonlinearity, which the nonlinear exponent is 4.54 and leakage current is 87.91 μA. However, the varistors with Y₂O₃ exhibited in the range of 30.00-51.19 in the nonlinear exponent and 0.52-3.89 μA in the leakage current. Especially, the varistor with Y₂O₃ of 0.5 mol% exhibited the nonlinear exponent of 51.19 and the leakage current of 1.32 μA.

용하여 $\alpha = 1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 로 계산되었다. C-V 특성은 LCR meter (QuadTech 7600)와 dc power supply (Keithley 617)를 사용하여 1kHz/1V_{rms} 신호로 측정하였다.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 부성분으로 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁외에 여러 가지 특성을 개선시키기 위해 미량의 금속산화물을 첨가하여 소결된 세라믹 반도체 저항소자이다. 전기적으로 인가전압에 따라 저항이 변하는 비직선 저항체로서 바리스터 전압 이하에서는 저항이 높아 절연체로 작용하고, 그 이상의 전압에서는 저항이 급격히 낮아져 양도체로 작용하는 성질을 나타낸다. 이러한 성질을 이용하여 각종 써지로부터 전자기구나 전력설비를 보호하는데 ZnO 바리스터는 광범위하게 사용되고 있다⁽¹⁻³⁾.

현재 응용되고 있는 ZnO 바리스터는 대부분이 Bi₂O₃가 첨가된 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터로서 일반적인 세라믹 소결온도에서 Bi₂O₃의 높은 휘발성과 반응성으로 인해 바리스터의 써지 흡수성과 안정성에 다소 문제를 안고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결 또는 개선시키기 위해 최근에는 Bi₂O₃를 Pr₆O₁₁로 대체시킨 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대해 활발히 연구되고 있다⁽⁴⁻⁸⁾.

본 연구에는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃계 바리스터의 전기적 특성을 조사하여 그 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

(98.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Y₂O₃ (x = 0.0-4.0) (ZPCCY)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량하여 24시간동안 볼밀하였다. 750°C에서 2시간동안 하소시킨후, 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2 mm되게 성형하여 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm되게 연마한 다음 온전극을 도포하여 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 그림 1에 제작 공정을 나타내었다. I-V특성은 Current/Voltage SMU (Keithley 237)를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 1 mA/cm²에서, 누설전류 (I_l)는 0.80 V_{1mA}에서 측정되었으며, 비직선 지수 α ($I=KV^\alpha$)는 1 mA/cm², 10 mA/cm²에 대응되는 V_{1mA}, V_{10mA}를 사

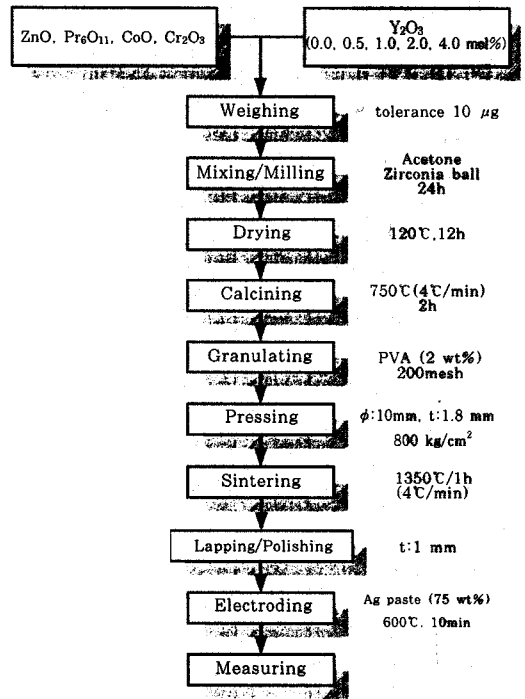


그림 1. Y₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 제작 공정도.

Fig. 1. Fabrication flow chart of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Y₂O₃ content.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Y₂O₃ 첨가량에 따른 P₆O₁₁계 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 평균 결정립 크기 (d)는 선형교차기법 (lineal intercept technique)⁽⁹⁾에 의한 식 $d=1.56C_{eff}/MN_{eff}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff} 는 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정된다. Y₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 ZnO의 평균 결정립 크기가 18.61, 11.40, 9.11, 4.10, 3.19 μm 순으로 감소하였다.

그림 3은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 바리스터의 전계 (E)-전류밀도 (J) 특성을 나타낸 것이다. 그림 3

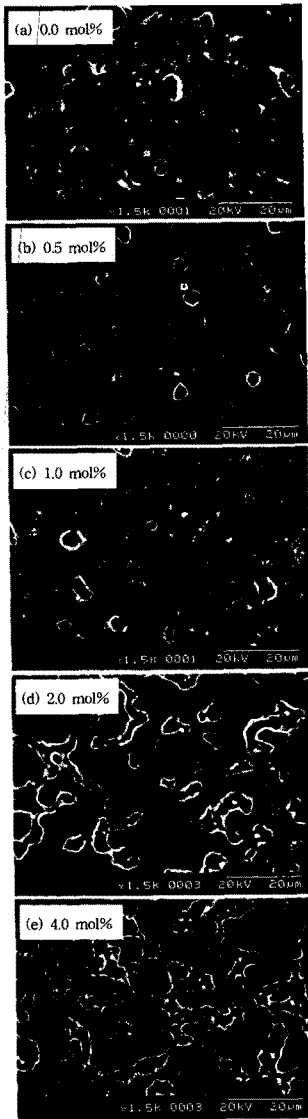


그림 2. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 미세구조 사진.
Fig. 2. Microstructure of Pr_6O_{11} -based varistors with Y_2O_3 content.

에서 Y_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터는 knee 부위가 라운드 형태이지만 Y_2O_3 가 첨가된 바리스터는 knee 부위가 날카롭게 나타난다. Y_2O_3 의 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터와 1.0 mol%인 바리스터의 E - J 특성은 비슷한 형태지만 자세히 살펴보면 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터의 knee 부분이 첨가량이 1.0 mol%인 바리스터에 비해 날카롭다는 것을 알 수 있다. 첨가량이 0.5 mol% 바리스터와 1.0 mol%인 바리스터의 전압의 차는 10 V/mm 이하지만 비직선지수는 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터가 훨씬 높아 Y_2O_3 의 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터가 우수하다고 판단된다.

그림 4은 Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 바리스터 전압 (V_{ImA})과 입계당 전압 (V/gb)을 나타낸 것이다. Y_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압

은 각각 39.44, 194.54, 202.08, 529.96, 748.10 V/mm로 증가하여 첨가량에 따라 바리스터 전압이 증가함을 알 수 있다. 입계당 전압은 각각 0.73, 2.22, 1.84, 2.17, 2.39 V/gb로 일반적인 바리스터의 입계당 전압 (2-4 V/gb)과 비슷한 결과를 나타내었다. Y_2O_3 의 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터와 1.0 mol%인 바리스터의 바리스터 전압이 비슷한 이유는 Y_2O_3 첨가량이 1.0 mol%인 바리스터의 평균 결정립의 감소에 의한 입계수의 증가가 있었으나 입계당 전압이 1.84 V/gb로 Y_2O_3 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터 보다 입계당 전압이 낮아서 나타나는 결과로 사료된다.

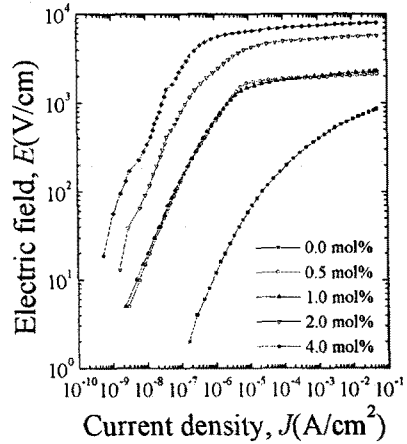


그림 3. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 E - J 특성.
Fig. 3. E - J characteristic of Pr_6O_{11} -based varistors with Y_2O_3 content.

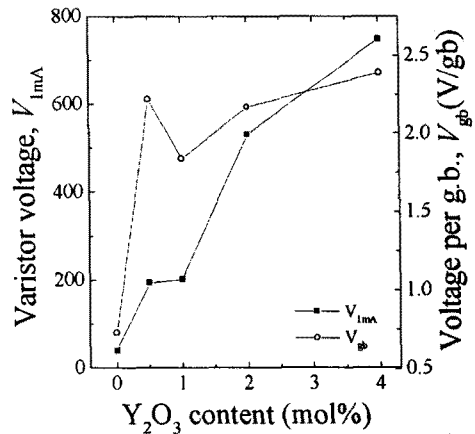


그림 4. Y_2O_3 첨가에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 바리스터 전압과 입계당 전압.
Fig. 4. Varistor voltage and voltage per grain boundary of Pr_6O_{11} -based varistors with Y_2O_3 content.

그림 5는 Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 비직선 지수 (α)와 누설전류 (I_l)의 변화를 나타낸 것이다. α 는 Y_2O_3 첨가량에 따라 4.54, 51.19, 30.00, 41.95, 49.45였으며, 0.5 mol% 첨가된 바리스터에서 가장 높은 값을 나타내었다. I_l 은 Y_2O_3 첨가량이 증

에서의 결과와 반도체 pn 접합이론의 결과와 일치하였다.

표 1. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 C-V 특성 파라미터

Table 1. C-V characteristic parameters of Pr_6O_{11} -based varistors with Y_2O_3 content

Y_2O_3 content (mol%)	N_d ($10^{18}/cm^3$)	N_t ($10^{12}/cm^2$)	ϕ_b (eV)	t^* (nm)	t^{**} (nm)
0.0	4.19	5.38	0.74	12.85	13.08
0.5	1.16	3.27	0.99	28.30	30.35
1.0	1.63	3.71	0.90	22.78	23.74
2.0	0.62	2.56	1.12	41.04	40.81
4.0	0.13	1.04	0.89	80.56	81.98

* : 반도체 이론 ** : 유전체 이론

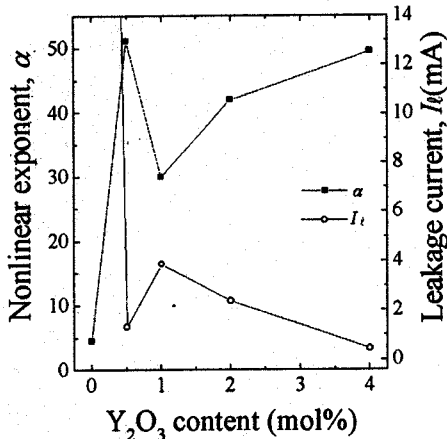


그림 5. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 5. Nonlinear exponent and leakage current of Pr_6O_{11} -based varistors with Y_2O_3 content.

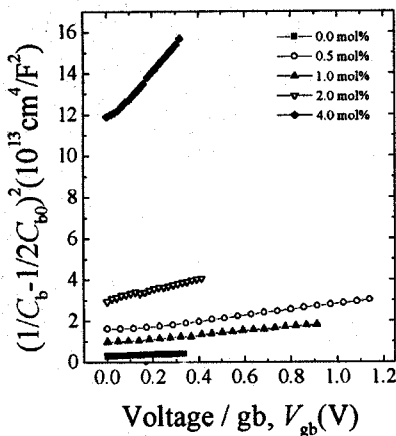


그림 6. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} .

Fig. 6. $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} of Pr_6O_{11} -based varistor with Y_2O_3 content.

가함에 따라 87.92, 1.32, 3.89, 2.38, 0.52 μA 였으며, 4.0 mol%인 바리스터에서 가장 낮게 나타났다. Y_2O_3 첨가유무를 비교하면 Y_2O_3 가 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 비직선성을 크게 개선시켰음을 알 수 있다. 특히 Y_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 비직선성이 우수할 뿐만 아니라 미세구조의 치밀성이 높아 가장 응용 가능성이 높은 것으로 판단된다.

그림 6은 Y_2O_3 가 첨가된 Pr_6O_{11} 계 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ 와 V_{gb} 관계를 나타낸 것으로 이 그림을 기초로 구한 도너농도 (N_d), 장벽높이 (ϕ_b), 계면상태밀도 (N_t), 공핍층 폭 (t) 등의 입계성질에 관련된 파라미터를 표 1에 나타냈다. N_d 는 $\sim 10^{18}/cm^3$ 정도의 농도로서 첨가량에 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈고, N_t 도 $\sim 10^{12}/cm^2$ 정도의 밀도로서 N_d 와 같은 경향을 나타냈다. ϕ_b 는 2.0 mol%에서 최대치를 보였으며, 그 후에는 감소하였다. t 는 Y_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 유전체 이론

4. 결 론

Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 Y_2O_3 의 첨가량을 0.0-4.0 mol% 범위로 변화시켜 1350°C에서 1시간 소결처리된 바리스터의 전기적 특성을 조사하였다. Y_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터는 비직선 지수가 4.54, 누설전류가 87.91 μA 로 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 그러나 Y_2O_3 가 첨가된 바리스터에서는 비직선 지수는 30.00-51.19, 누설전류는 0.52-3.89 μA 범위의 비직선성을 나타내었다. 특히 Y_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 51.19, 누설전류가 1.32 μA 를 나타냈고, 미세구조의 치밀성이 높아 향후에 응용 가능할 것으로 판단된다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Matsuoka, "Nonlinear Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736-746, 1971.
- [2] -/瀬 昇, "電子セラミクス," オーム社, pp. 90-93, 1985.
- [3] 뉴-클래스-리즈 編集委員會, "半導체 세라믹스とその應用," 學叢社, pp. 109-203, 1990.
- [4] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 16, pp. 1361-1368, 1977.
- [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 Oxide in Zinc 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., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [8] 남준우, 정순철, 이의천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, pp. 48-56, 1998.
- [9] 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.