

## La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZPCCL계 세라믹스의 바리스터 특성

### Varistor Characteristics of ZPCCL-Based Ceramics Doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

정영철\*, 류정선, 남춘우

(Young-Chul Jung\*, Jung-Sun Ryu, Choon-Woo Nahm)

#### Abstract

The *I-V* characteristics and its stability of ZPCCL-based ceramic varistors doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the range of 0.0~4.0 mol% were investigated. The density of ceramics was increased in the range of 4.7~5.8 g/cm<sup>3</sup> with increasing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. As La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is increased, the varistor voltage was decreased in the range of 503.49~9.42 V/mm up to 2.0 mol%, whereas increasing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content further caused it to increase. The ZPCCL-based varistors were characterized by nonlinearity, in which the nonlinear exponent is in the range of 3.05~82.43 and leakage current is in the range of 0.24~100.22  $\mu$ A. Among ZPCCL-based varistors, 0.5 mol% added-varistors exhibited an excellent nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 82.43 and the leakage current is 0.24  $\mu$ A. Furthermore, they exhibited a high stability, in which the variation rate of the varistor voltage and the nonlinear exponent was -1.11% and -6.72%, respectively, under DC stress, such as (0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h)+(0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h)+(0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/12h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/12h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/12h).

Consequently, it was estimated that ZPCCL-based ceramics will be applied to development of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> based ZnO varistors having a high performance.

**Key Words** : ZPCCL-based ceramic varistors, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nonlinear exponent, Leakage current, DC stress, Stability

#### 1. 서 론

바리스터는 매우 높은 비직선성의 *I-V* 특성을 가지는 세라믹 반도체 저항 소자이다. 이러한 비직선성을 이용하여 각종 써지로부터 전자장치나 전력설비 보호에 매우 폭 넓게 응용되고 있다[1-2].

최근에는 비직선성, 응답성, 안정성 등의 바리스터 특성이 우수한 것으로 알려진 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 특히 국내에서는 4~5 성분계 바리스터에 대해 연구가 시도되고 있다[3-4]. 지금까지 연구된 5성분 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Er, Dy)계 바리

스터의 특징은 높은 비직선성을 나타내는 바리스터는 밀도가 낮아 안정성이 다소 낮았으며, 높은 안정성을 나타내는 바리스터는 밀도는 높긴 하나 비직선성이 다소 낮았다. 비교적 높은 비직선성과 안정성을 유지하는 데는 1350°C 정도의 고온소결이 필요한 것으로 나타났다[5]. 따라서 소결온도를 낮추면서 높은 비직선성과 안정성을 나타내는 바리스터가 현 시점에서 연구의 필요성이 요구되고 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 상기의 5 성분계의 M = La로 한 ZPCCL계 ZnO 바리스터의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세구조, *I-V* 특성 및 안정성을 조사하여 그 실용 가능성을 탐색하였다.

\* 동의대학교 전기공학과  
(부산시 진구 가야동 산24번지)  
Tel : 051-890-1669, Fax : 051-890-1664  
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr

#### 2. 실험 방법

(98.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0~4.0)

의 시료 조성식에 따라 전자저울로 0.1 mg의 오차범 위까지 평량하였다. 평량된 시료를 24시간 불밀하였고, 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2 시간 하소하였다. 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 온도 승·하강율 (4°C/min)인 1300°C에서 1시간씩 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마한 후, Ag 전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다.

$I$ - $V$  특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로, 누설전류 ( $I_l$ )는 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  $E_1$ 과  $E_2$ 는  $J_1 = 1$  mA/cm<sup>2</sup>와  $J_2 = 10$  mA/cm<sup>2</sup>에 각각 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의  $I$ - $V$  특성을 측정한 시편에 다음과 같은 각각의 DC 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스- 0.80  $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 2차 스트레스- 0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 3차 스트레스- 0.90  $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 4차 스트레스- 0.95  $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 5차 스트레스- 0.95  $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/12\text{h}$

측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 바리스터의 미세구조 사진으로 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 각각 4.00, 6.90, 7.87, 8.51  $\mu\text{m}$ 로 증가하였으나, 4.0 mol% 첨가시 감소한 것으로 나타났다.

첨가량에 따른 밀도를 보면 각각 4.712, 5.400, 5.768, 5.774, 5.815 g/cm<sup>3</sup>로 증가하였다. 특히  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 4.0 mol% 첨가시는 이론밀도 (5.78) 보다 높은 치밀성을 나타내었는데 이는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 ZnO 결정립 성장 촉진 및 액상 소결성의 향상에 따른 결과로 사료된다.

그림 2는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 전류밀도-전계 특성을 나타낸 것으로 전압에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 전항복 영역과 전류가 급격히 증가하는 항복 영역으로 대별됨을 알 수 있다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.5 mol% 첨가시  $J$ - $E$  특성 곡선의 knee 부위가 더욱 날카로워 졌으나  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 따라 비직선성이 저하함을 외형적으로 알 수 있다.

그림 3(a)는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ ) 및 입계당 바리스터 전압 ( $V_{gb}$ )의 변화를 나타낸 것으로  $V_{1mA}$ 은 첨가량이 증가할수록 급격히 감소하여 2.0 mol%에서는 9.42 V/mm로 대단히 낮은 값을 나타내었고, 4.0 mol%에서는 다시 증가하는 경

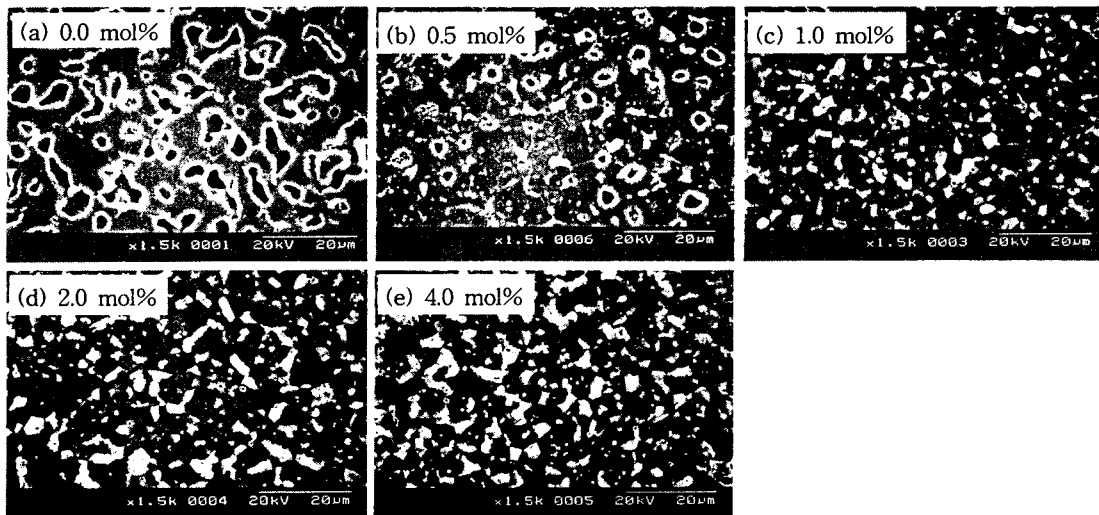


그림 1.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCCL계 바리스터의 미세구조.

Fig. 1. The micrographs of ZPCCL-based ceramics with  $\text{La}_2\text{O}_3$  content.

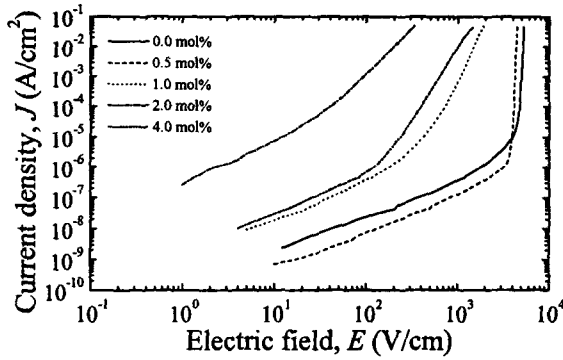


그림 2.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCCL계 바리스터의  $J$ - $E$  특성.

Fig. 2. The  $J$ - $E$  characteristics of ZPCCL-based varistors with  $\text{La}_2\text{O}_3$  content.

향을 나타내었다. 한편  $V_{gb}$ 는 통상적으로  $V_{gb} = 2 \sim 4$  V/gb 정도인데,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0.0, 0.5 mol% 첨가하는 이와 잘 부합하였으나, 1.0~4.0 mol% 첨가하는 아주 낮은 값을 나타내었다. 이는 "good barrier"와 "bad barrier"에서 오는 장벽의 특성에 따른 결과라 사료된다. 이러한 장벽특성은 비직선 지수에도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

그림 3(b)는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 비직선 지수 ( $\alpha$ )와 누설전류 ( $I_l$ )의 변화를 나타낸 것이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가되지 않은 바리스터도 높은 비직선성을 나타내었지만 0.5 mol% 첨가시  $\alpha = 82.43$ ,  $I_l = 0.24 \mu\text{A}$ 로 비직선성이 크게 향상되었다. 이러한 결과는 보기 드문 것으로, 높이 평가되어야 할 것으로 판단된다. 그러나 0.5 mol% 이상 첨가하는 예상할 수 없을 정도로  $\alpha = 10$  이하,  $I_l = 50 \mu\text{A}$  이상으로 비직선성이 크게 저하되는 결과를 가져왔다. 따라서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량의 선택에 따라  $I$ - $V$  특성의 비직선성의 고저가 극명하게 드러남으로서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이  $I$ - $V$  특성에 미치는 영향이 아주 큼을 쉽게 확인할 수 있다. 여기서 주목되는 점은 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 기존의  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Er, Dy}$ )계 바리스터와 같은 조성비에서 비교하여 훨씬 높은  $V_{1mA}$ 와  $\alpha$ , 그리고 낮은  $I_l$  값을 나타냄으로써 써지 흡수기 및 피뢰기 등에 다양하게 응용될 수 있을 것으로 판단된다. 자세한  $I$ - $V$  특성 파라미터 값은 표 1에 나타내었다.

그림 4는 우수한 비직선성을 나타내는 0.5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 바리스터에 대해 안정성을 조사하기 위해 연속적인 DC 스트레스를 인가하고 그에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은 바리스터는 비직선성은 우수하나 낮은 밀도

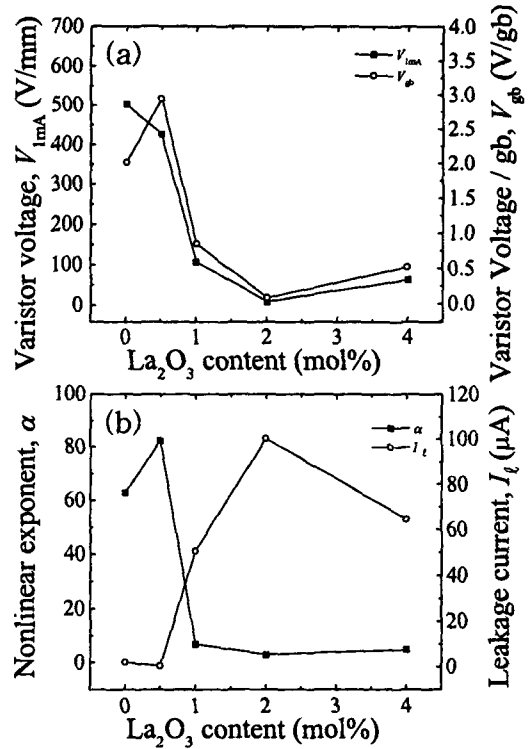


그림 3.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCCL계 바리스터의  $I$ - $V$  특성 파라미터. (a) 바리스터 전압과 입계당 전압, (b) 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 3. The  $I$ - $V$  characteristic parameters of ZPCCL-based varistors with  $\text{La}_2\text{O}_3$  content. (a) varistor voltage and varistor voltage per grain boundary, and (b) nonlinear exponent and leakage current.

표 1.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCCL계 세라믹스의  $I$ - $V$  특성 파라미터.

Table 1. The  $I$ - $V$  characteristic parameters of ZPCCL-based varistors with  $\text{La}_2\text{O}_3$  content.

$\text{La}_2\text{O}_3$ content (mol%)	$V_{1mA}$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_l$ ( $\mu\text{A}$ )
0.0	503.49	2.01	63.04	2.06
0.5	426.80	2.94	82.43	0.24
1.0	108.00	0.85	7.08	50.59
2.0	9.42	0.08	3.05	100.22
4.0	63.54	0.52	4.97	64.54

로 인하여 1차 스트레스에서 열폭주 현상을 일으켰다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 이론밀도의 93.43%에 달하는 치밀성으로 인하여 가혹한 5차

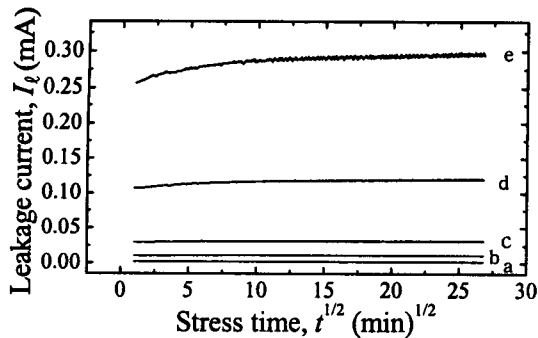


그림 4.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 0.5 mol% 첨가한 ZPCCL계 바리스터의 DC 스트레스 동안의 누설전류. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 4. The leakage current of during various DC stresses of the ZPCCL-based varistors doped with 0.5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

스트레스에서도 열폭주 현상이 일어나지 않았으며 1, 2, 3차 스트레스까지는 누설전류 변화가 작고 스트레스 인가동안 거의 일정한 것으로 나타났다.

그림 5는 DC 스트레스 후의  $I$ - $V$  특성 파라미터의 변화율을 나타낸 것으로 안정성 평가의 가장 중요한 인자인 바리스터 전압 변화율 ( $\% \Delta V_{1mA}$ )은 5차 스트레스 후에도 -1.11%로 매우 적었고, 비직선 지수 변화율 ( $\% \Delta \alpha$ )도 -6.72% 정도로 낮은 것으로 나타났다. 그리고 누설전류 변화율 ( $\% \Delta I_l$ )은 429.17%로 매우 높았으나 5차 스트레스 후의 누설전류가 1.27  $\mu\text{A}$ 에 불과해서 우수한 안정성을 나타내는 결과라 판단된다.

#### 4. 결론

$\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 로 구성되는 ZPCCL계 ZnO 바리스터의  $I$ - $V$  특성 및 안정성을  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따라 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 바리스터 전압은  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 2.0 mol%까지 증가함에 따라 503.49~9.42 V/mm 범위로 급격히 감소하였으나, 4.0 mol%에서 다시 증가하는 결과를 나타내었다. 특히 0.5 mol% 첨가시 426.80 V/mm의 높은 바리스터 전압을 나타내었다.
2. 비직선 지수는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 0.5 mol%까지 증가함에 따라 증가하였으며, 0.5 mol%에서 최대치 82.43으로 매우 우수한 값을 나타내었다. 더 많은 첨가는 비직선성을 크게 저하시켰다.
3. 누설전류는 비직선 지수와 상반대는 특성을 나타내었으며, 0.5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가시 0.24  $\mu\text{A}$ 로서 매우 낮은 값을 나타내었다.

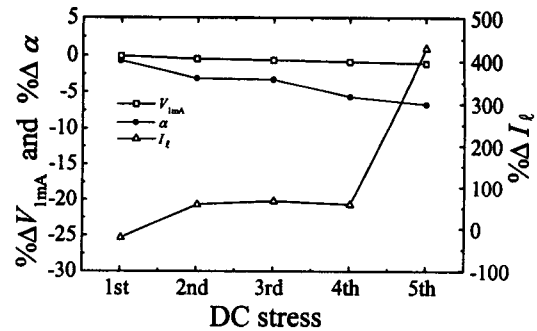


그림 5.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCL계 바리스터의 DC 스트레스후의  $I$ - $V$  특성 파라미터 변화율.

Fig. 5. The variation rate of  $I$ - $V$  characteristic parameters of ZPCCL-based varistors doped with 0.5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  after DC stress.

4. 0.5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가된 바리스터는 미세구조적으로 밀도가 비교적 높고 누설전류가 낮아 아주 가혹한 5차에 걸친 DC 스트레스 하에서도 바리스터 전압 변화율이 -1.11%, 비직선 지수 변화율이 -6.72%, 누설전류 변화율이 429.17%를 나타냄으로서 우수한 안정성을 나타내었다.

결론적으로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가된  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터는 비교적 낮은 소결온도에서도 미세구조적, 전기적 특성 및 안정성이 양호하여 향후에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터 개발에 유용하게 사용되어 질 것으로 확신한다.

#### 참고 문헌

- [1] 뉴-케라스시-리즈 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] 日本電氣學會, “酸化亞鉛遊電氣の特性と評價試法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Dy}_2\text{O}_3$  Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [4] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,” J. Mat. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.
- [5] C.-W. Nahm, “The Nonlinear Properties and Stability of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$  Ceramic Varistors,” Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, pp. 182-187, 2001.