

**Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성**

류 정 선, 정 영 철, 김 향 숙, 남 춘 우  
동의대학교 전기공학과

**DC Accelerated Aging Characteristics of Praseodymium-Based ZnO Varistors Doped with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Jung-Sun Ryu, Young-chul Jung, Hyang-Suk Kim, Choon-Woo Nahm  
Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

**Abstract** - DC accelerating aging characteristics of praseodymium-based ZnO varistors doped with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated with sintering time. The varistor sintered for 1h exhibited the highest nonlinearity, with a nonlinear exponent of 66.61 and a leakage current of 1.16 μA, whereas they did not exhibit relatively high stability. The varistor sintered for 2h having nonlinear exponent of 54.81 and leakage current of 2.52 μA showed very excellent stability, which the variation rates of varistor voltage, nonlinear exponent, and leakage current are -1.19%, -4.00%, and +75.79% for 2h, under DC accelerated aging stress, such as (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/24h)+(0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/24h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/24h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/24h).

를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압(V<sub>1mA</sub>)은 1 mA/cm<sup>2</sup>에서, 누설전류(I<sub>l</sub>)는 0.80 V<sub>1mA</sub>에서 측정되었으며, 비직선 지수( $\alpha$ )는  $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 J<sub>1</sub>=1 mA/cm<sup>2</sup>와 J<sub>2</sub>=10 mA/cm<sup>2</sup>에 대응되는 전계이다.

DC 가속열화 시험은 스트레스 전의 V-I 특성을 측정 한 시험에 다음과 같은 각각의 DC 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스- 0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/24h
- 2차 스트레스- 0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/24h
- 3차 스트레스- 0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/24h
- 4차 스트레스- 0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/24h

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

1. 서 론

오늘날 사용되고 있는 전자기기 및 정보통신기기는 첨단화 및 고급화에 따라 성능은 향상되었지만 써지에 대단히 민감하여 과거와 같은 동일한 써지에도 오동작 또는 반도체 소자가 파괴되는 등의 장애빈도는 오히려 더 증가추세를 나타내고 있다. 또한 낙뢰로 인한 전력설비의 뇌해에 따른 과급영향은 과거와는 전혀 다르다는데 그 심각성이 있다. 따라서 써지 업서버 및 여레스터의 핵심 반도체 세라믹 소자인 ZnO 바리스터의 써지에 대한 안정성 향상이 무엇보다도 중요하게 대두되고 있다 [1,2]. 최근에는 고품질 바리스터를 개발하기 위해서 기존의 바리스터 형성 산화물인 비스무스 산화물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 대신 프라세오디뮴 산화물(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)을 첨가한 소위 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발하다 [3-8]. 본 논문에서는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 5성분계 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터를 소결시간에 따라 제작하여 소정의 DC 가속열화 스트레스 따른 안정성을 조사하였다.

2. 실험

97.5 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>+0.5 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 병에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간 동안 건조한 후, 750°C에서 2시간동안 하소하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2 mm되게 성형하여 승·하강율을 4°C/min로 하여 1350°C에서 1, 2, 3시간 동안 각각 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm되게 연마한 다음, 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분말로 폴리싱 한 다음 초음파 세척하였다. 온전극을 실크스크린 기법으로 도포하여 600°C에서 10분간 열처리 하였다. V-I 특성은 Current/Voltage SMU(Keithley 237)

3. 결과 및 고찰

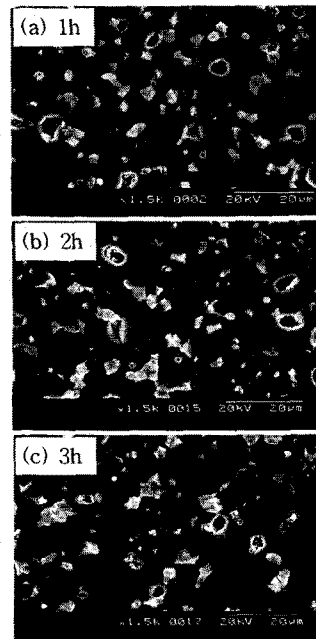


그림 1. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른 미세구조.  
Fig. 1. Microstructure of praseodymium-based ZnO varistors containing Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with sintering time.

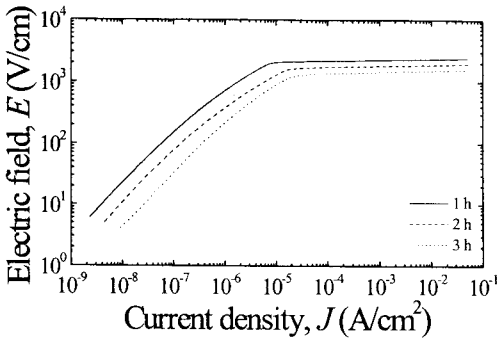


그림 2.  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른  $E$ - $J$  특성 곡선.

Fig. 2.  $E$ - $J$  characteristics of praseodymium-based ZnO varistors containing  $Dy_2O_3$  with sintering time.

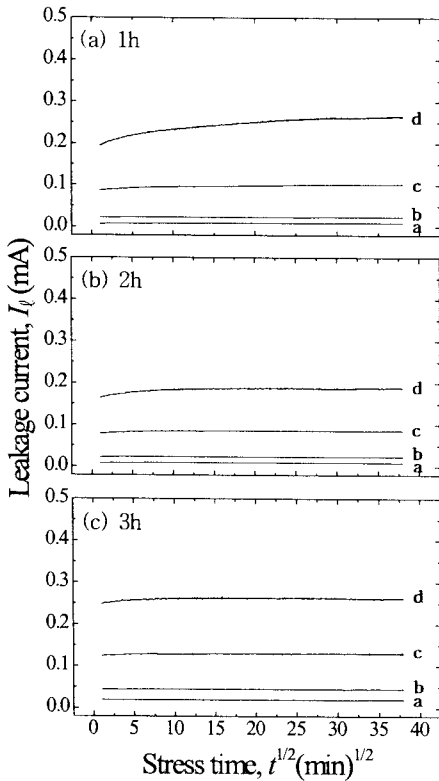


그림 3.  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른 DC 가속열화 스트레스 동안 누설전류. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th.

Fig. 3. Leakage current of praseodymium-based ZnO varistors containing  $Dy_2O_3$  during DC accelerated aging stress with sintering time. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

그림 1은 소결시간에 따른 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 미세구조사진을 나타낸 것이다. 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 11.51, 15.16, 19.01  $\mu m$ 로 증가하였으며, 밀도 역시 소결시간에 따라 이론 밀도( $5.78 \text{ g/cm}^3$ )의 93.9~97.2%에 대응하는 5.43~5.62  $\text{g/cm}^3$ 범위로 증가하였다. 미세구조 사진에서

보통이 소결시간에 따라 기공이 감소함을 직관적으로 알 수 있다.

그림 2는 소결시간에 따른  $E$ - $J$  특성 곡선을 나타낸 것이다. 소결시간이 증가함에 따라 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 223.76~145.53 V/mm 범위로 감소하였다. 이것은 결정립 크기 증가에 따른 유효 입계수의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 비직선 지수( $\alpha$ )는 66.61~46.48 범위로 감소하였으며, 누설전류( $I_\phi$ )는 이와 상반되게 1.16~3.49  $\mu A$ 범위로 증가하였다.

그림 3은 소결시간에 따른 안정성을 조사하기 위해 DC 스트레스 동안의 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 소결된 바리스터는 밀도가 높고 누설전류가 낮아 4차에 걸친 가혹한 DC 가속열화 스트레스에도 불구하고 열폭주(thermal runaway)현상이 일어나지 않고 안정되게 나타났다. 2시간 소결된 바리스터의 스트레스에 따른 누설전류의 크기가 작은 것으로 보아 상대적으로 안정성이 뛰어난 것으로 예상할 수 있다. 3차 스트레스까지는 모든 바리스터의 스트레스에 따른 누설전류의 변화가 비슷하게 나타났으나, 1시간 소결된 바리스터는 4차 스트레스 후에는 누설전류의 변화 폭이 크게 나타났다. 이것은 비록 누설전류는 작지만 상대적으로 밀도가 낮은 것이 원인이라고 판단된다.

그림 4는 소결시간에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의  $E$ - $J$  특성곡선의 변화추이를 나타낸 것이다. 예비항복영역, 즉 누설전류영역에서 스트레스에 따른 특성곡선들간의 변화폭은 안정성과 직접적으로 관계되며, 변화폭이 작을수록 안정하다고 할 수 있다. 그림에서

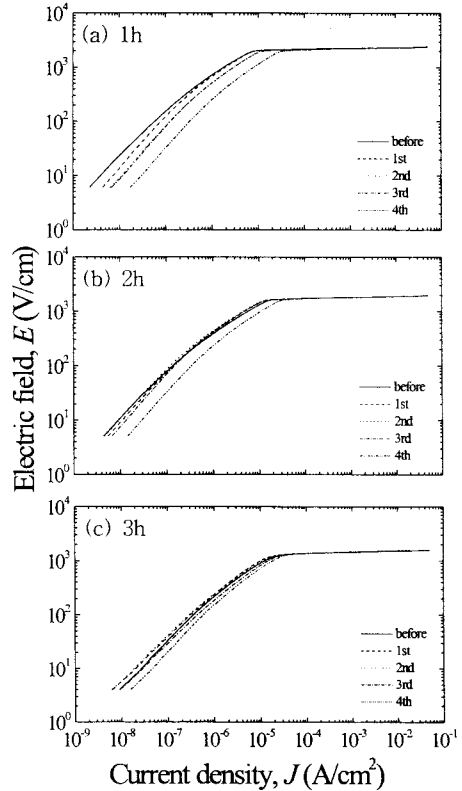


그림 4.  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 4.  $E$ - $J$  characteristics of praseodymium-based ZnO varistors containing  $Dy_2O_3$  before and after DC accelerated aging stress with sintering time.

표 1. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 소결시간에 따른 DC 가속열화 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화

Talbe 1. Variation of V-I characteristic parameters of praseodymium-based ZnO varistors containing Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with sintering time before and after DC accelerated aging stress

Sintering time (h)	Stress condition	V <sub>1mA</sub> (V/mm)	%ΔV <sub>1mA</sub>	α	%Δα	I <sub>t</sub> (μA)	%ΔI <sub>t</sub>
1	before	223.76	0	66.61	0	1.16	0
	1st	222.96	-0.36	67.05	0.66	1.18	1.72
	2nd	222.10	-0.74	65.96	-0.98	1.72	48.28
	3rd	221.17	-1.16	63.86	-4.13	1.71	47.41
	4th	219.45	-1.93	59.63	-10.48	4.51	288.79
2	before	178.97	0	54.81	0	2.52	0
	1st	178.77	-0.11	54.60	-0.38	2.00	-20.63
	2nd	178.53	-0.25	54.88	0.13	1.92	-23.81
	3rd	178.02	-0.53	53.29	-2.77	2.06	-18.25
	4th	176.84	-1.19	52.62	-4.00	4.43	75.79
3	before	143.53	0	46.48	0	3.49	0
	1st	143.34	-0.13	46.60	0.26	2.82	-19.20
	2nd	143.11	-0.29	46.22	-0.56	3.14	-10.03
	3rd	142.93	-0.42	46.10	-0.82	4.03	15.47
	4th	146.11	1.80	41.10	-11.57	5.31	52.15

1시간 소결된 바리스터는 스트레스가 진행됨에 따라 곡선이 전류가 높은 쪽으로 이동의 폭이 커서 안정성이 상대적으로 가장 낮을 것으로 예상된다. 2시간 소결된 바리스터는 3차 스트레스까지는 곡선의 변화폭이 매우 작았지만 4차 스트레스 후에 변화폭이 상대적으로 커 노화가 다소 진행되었음을 알 수 있다. 3시간의 바리스터 역시 안정성이 1시간의 경우보다 안정할 것으로 보인다. 자세한 DC 열속열화 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화율을 표 1에 나타내었다. 1시간 소결된 바리스터는 4차 스트레스 후의 바리스터 전압 변화율(%ΔV<sub>1mA</sub>), 비직선 지수 변화율(%Δα), 누설전류 변화율(%ΔI<sub>t</sub>)이 각각 -1.93%, -10.48%, 288.79%로 2시간 소결된 바리스터의 3차 스트레스 후와 비슷하였고, 상대적으로 2시간, 3시간 소결된 바리스터 보다 안정성은 좋지 않으나 4차 스트레스 후에도 α=59.63, I<sub>t</sub>=4.51 μA로 높은 비직선성을 나타냄으로서 충분히 실용 가능성이 있다. 2시간 소결된 바리스터는 4차 스트레스 후의 %ΔV<sub>1mA</sub>=-1.19%, %Δα=-4.00%, %ΔI<sub>t</sub>=75.79%로 안정한 특성을 나타내었고, 3시간 소결된 바리스터 또한 %ΔV<sub>1mA</sub>=1.80%, %Δα=-11.57%, %ΔI<sub>t</sub>=52.15%로 2시간 다음으로 높은 안정성을 나타냈다. 2시간 소결된 바리스터는 4차 스트레스 후에도 전체적으로 낮은 변화율을 나타내었을 뿐만 아니라 α=56.62, I<sub>t</sub>=4.43 μA를 유지하여 다른 소결시간보다 비직선성이 우수함으로서 가장 실용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성을 조사하였다. 소결시간이 증가함에 따라 결정립 크기와 밀도가 증가하였다. 소결시간이 1시간인 바리스터는 가장 우수한 비직선성(비직선 지수=66.61, 누설전류=1.16 μA)을 나타내었으나, 상대적으로 낮은 밀도로 인해 다소 안정성이 낮았다. 하지만 4차 스트레스 후에도 비직선 지수 59.63, 누설전류 4.51 μA로 높은 비직선성을 나타내어 응용 가능성이 있다고 판단된다. 2시간 소결된 바리스터는 우수한 비직선성(비직선 지수=54.81, 누설전류=2.52 μA)을 나타내었을 뿐만 아니라 DC 가속열화 스트레스

(0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/24h)+(0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/24h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/24h)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/24h)하에서도 %ΔV<sub>1mA</sub>=-1.19%, %Δα=-4.00%, %ΔI<sub>t</sub>=75.79%를 나타냄으로서 가장 높은 안정성을 나타냈다. 한편 3시간 소결된 바리스터는 비직선성은 1시간의 경우보다 비직선성은 낮지만 안정성은 높아 trade-off로서 실용화시킬 수 있다고 판단된다.

결론적으로 2시간 소결된 바리스터는 비직선성과 안정성이 모두 우수하여 실용가능성이 한층 높은 것으로 평가할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### (참 고 문 헌)

- (1) 뉴-케라스시리즈 編集委員會, "半導體, 세라믹스とその應用," 學獻社, pp. 109~203, 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) C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Mater. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.
- (4) C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Ceramics," J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- (5) C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu "The Nonlinear Properties and d.c. Degradation Characteristics of ZPCCE Based Varistors," J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, pp. 393-395, 2001.
- (7) 남춘우, 박춘원, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842-848, 1998.
- (8) 남춘우, 류정선, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 전기적 성질," 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, pp. 362-369, 2001.