

Nd₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질

Microstructure and Electrical Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors Doped with Nd₂O₃

남춘우, 박춘현, 윤한수

Choon-Woo Nahm, Choon-Hyun Park, Han-Soo Yoon

Abstract

The microstructure and electrical properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors which Nd₂O₃ was doped in the range of 0.0 to 2.0 mol% were investigated. Most of the added Nd₂O₃ were segregated at the nodal points and grain boundaries, and were found to form the Nd-rich phase. In addition, the bulk intergranular layer at the grain boundaries and nodal points was consisted of Nd-rich phase and Pr-rich phase. The average grain size was decreased in the range of 7.8 to 5.6 μm with increasing Nd₂O₃ additive content. The nonlinearity of ZnO varistors sintered at 1300°C was much more excellent than that at 1350°C. ZnO varistors doped with 1.0 mol% Nd₂O₃ exhibited the best nonlinearity, which is 65.2 in the nonlinear exponent and 4.5 μA in the leakage current. Consequently, it is estimated that Pr₆O₁₁-based ZnO varistors doped with 1.0 mol% Nd₂O₃ are to be sufficiently used as basic composition to fabricate good varistors in the future.

Key Words(중요용어) : Pr₆O₁₁-based ZnO varistors (Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터), Bulk intergranular layer (벌크 입간층), Nd-rich phase (Nd-과다상), Nonlinearity (비직선성), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류)

1. 서 론

ZnO 바리스터라고 하는 것은 인가전압에 따라 저항이 현저히 변하는 소위 전압의존성 저항체(voltage dependent resistor: VDR)로서 바리스터 전압이라 불리는 임계전압 이하에서는 저항이 매우 높은 절연체가 되고, 임계전압 이상에서는 급격히 저항이 낮아지는 양도체가 되는 비직선성의 성질을 나타낸다.⁽¹⁾

이와 같이 I-V 특성의 높은 비직선성을 이용하여 유도뇌저지, 개폐저지, 유도성 부하저지 등의 각종 과도 이상전압으로부터 전자기기의 반도체소자나, 회로 시스템을 보호하는 써지흡수소자로서, 그리고 낙뢰로부터 전력설비를 안전하게 보호하기 위한 전력용 피뢰기의 핵심소자에 이르기까지 전기전자산업에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있다.^(2,3)

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 특성개선용 금속 산화물을 소량 첨가하여 일반적인 세라믹 제조기법으로 만들어지며, 현재까지 개발된 바리스터 중에서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 이미 널리 알려져 있는 전자세라믹 부품이다.⁽⁴⁾

최근에는 보다 성능 및 안정성을 개선시키기 위한 노력으로 비직선성을 근본적으로 유발시키는 산화물, 소위 바리스터 형성산화물(varistor-forming oxides)을 기존의 Bi₂O₃

* : 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산24번지)
Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1619
E-mail: cwnahm@hyomin.donggeui.ac.kr
1999년 8월 25일 접수, 1999년 12월 7일 심사완료

대신 Pr_6O_{11} 로 대체된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 대해 연구되고 있다.

ZnO- Pr_6O_{11} -CoO로 구성되는 3성분계 조성물의 바리스터는 비직선 지수가 대략 25~30 정도로 어떠한 3성분계 Bi_2O_3 계 ZnO 바리스터보다 훨씬 양호한 특성을 나타내며,⁽⁵⁻⁷⁾ 또한 기존의 3성분계의 조성물에 몇가지의 불순물을 첨가했을 때에도 매우 우수한 바리스터 특성을 나타내는 등,^(8,9) 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 대한 연구는 조성물 조건, 소결조건 등 여러 가지면에서 매우 미미한 상태라 할 수 있다

본 연구에서는 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO에 희토류 산화물인 Nd_2O_3 를 첨가하여 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 I-V특성을 조사한 결과, 상당히 우수한 비직선성이 나타남으로서 그 연구 내용을 보고한다.

2. 실험 방법

2.1 바리스터 제조

순도가 99.9%인 시료를 (98.5-x) mol% ZnO + 0.5 mol% Pr_6O_{11} + 1.0 mol% CoO + x mol% Nd_2O_3 (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10 μg 의 오차범위까지 평량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 불밀하였다. 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간동안 건조시킨 후, 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료부계의 2 wt% 첨가시켜 200mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm^2 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 240 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 이 되는 승온 및 하강율로 1300 $^{\circ}\text{C}$, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척한 후, Ag-페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 도포한 다음, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉의 전극을 형성하였다.

2.2 I-V 특성 측정

전류(I)-전압(V) 특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm^2 까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)는 전류밀도가 1 mA/cm^2 일 때의 전압으로, 누설전류(I_1)은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 (α)는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E_1 , E_2 는 $J_1 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $J_2 = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

2.3 C-V 특성 측정

정전용량(C)-전압(V) 특성은 LCR meter (QuadTech 7600)와 dc power supply(Keithley 617)를 사용하여 전압을 100 V까지 인가하면서 1kHz/1V_{rms} 신호로 C를 측정하였다. ZnO 결정립의 도너농도 (N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 $1/C_b - 1/2C_{bo}$ = $2(\phi_b + V_{ed})/q\epsilon N_d$ 와 같은 관계식⁽¹⁰⁾으로 구하였다. 여기서 C_b 는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bo} 는 입계당 인가전압 $V_{eb} = 0 \text{ V}$ 일 때 C_b , q는 전자의 전하량, ϵ 은 ZnO의 유전율(8.5 ϵ_0)이다. 입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 $N_t = \sqrt{2\epsilon N_d \phi_b / q}$ 와 같은 관계식⁽¹¹⁾으로 구하였다. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층폭(t)는 $t = \sqrt{2\epsilon \phi_b / q N_d}$ 관계식⁽¹¹⁾으로 구하였다. t는 $N_d \cdot t = N_t$ 관계식⁽¹¹⁾을 이용하여 구할 수도 있다.

2.4 미세구조 관찰

바리스터 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 양면을 SiC 연마지(#2000)로 래핑하여 0.3 μm Al_2O_3 분말로 폴리싱한 다음, 초음파 세척하였다. 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 열적 에칭한 후, 표면을 100 Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법(lineal intercept technique)⁽¹²⁾에 의한 식, $d = 1.56 C_{eff} / M N_{eff}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정하였으며, 미세조직의 성분분포는 SEM에 부착된 EDAX로 조사하였다. Nd_2O_3 첨가량에 따른 조직상의 변화를 관찰하기 위해서 XRD (D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4 $^{\circ}/\text{min}$ 의 주사속도로 회절각 (2θ) 20~80 $^{\circ}$ 의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결된 Nd_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 시편의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Nd_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계교차점(nodal point), 특히 입계 교차점에 벌크 입간상(bulk intergranular phase)이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간상은 그림 2에 나타낸 X-선 회절분석으로부터 Nd 과다상과 Pr 과다상이었으며, 두 상은 Nd의 이온반경(1.0 Å)과 Pr의 이온반경(1.0 Å)이 Zn의 이온반경(0.74 Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Nd_2O_3 와 Pr_6O_{11} 가 입계로 편석하여 생긴 것으로 생각된다.

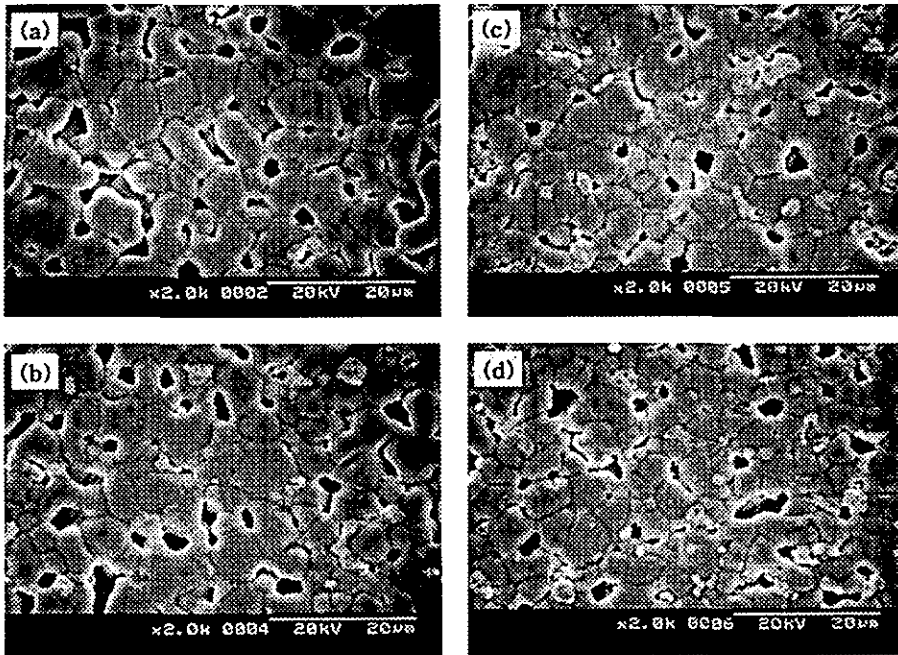


그림 1. 1300°C에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 시편의 미세구조:

(a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%

Fig. 1. Micrographs of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor samples with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300°C: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%

SEM 사진에서 두 상은 구분이 되지 않고, SEM 표면의 모든 입계 교차점에 존재하는 상에 대한 EDAX 결과는 동일했으며, 서로 혼재해 있는 벌크 입간상임을 그림 3에 나타난 EDAX 결과로부터 확인할 수 있었다.

평균 결정립 크기는 Nd₂O₃ 첨가량에 따라 7.8, 6.7, 6.2, 5.6 μm 순으로 감소하였다. 이와 같이 Nd₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 감소현상은 입계 및 입계 교차점에 존재하는 상 분포의 증가에 따른 피닝효과 때문에 입계의 이동이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 곡선추적기로 관찰된 I-V 곡선으로 1350°C에서 보다 1300°C에서 소결된 바리스터의 비직선성이 훨씬 뛰어남을 알 수 있고, 순방향과 역방향 전압에 따른 I-V 특성이 대칭적임을 알 수 있다.

그림 5는 보다 자세한 I-V 특성을 조사하기 위해 그림 4를 대수눈금으로 나타낸 것으로 1300°C에서 소결된 바리스터의 경우, Nd₂O₃ 첨가량에 따른 J-E 곡선들이 비교적 좁은 영역에 한정되어 있는 것에 비해 1350°C에서 소결된 바리스

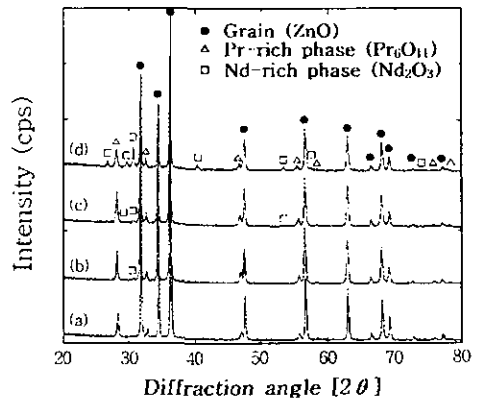


그림 2. 1300°C에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴:

(a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%

Fig. 2. XRD patterns of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor samples with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300°C: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%

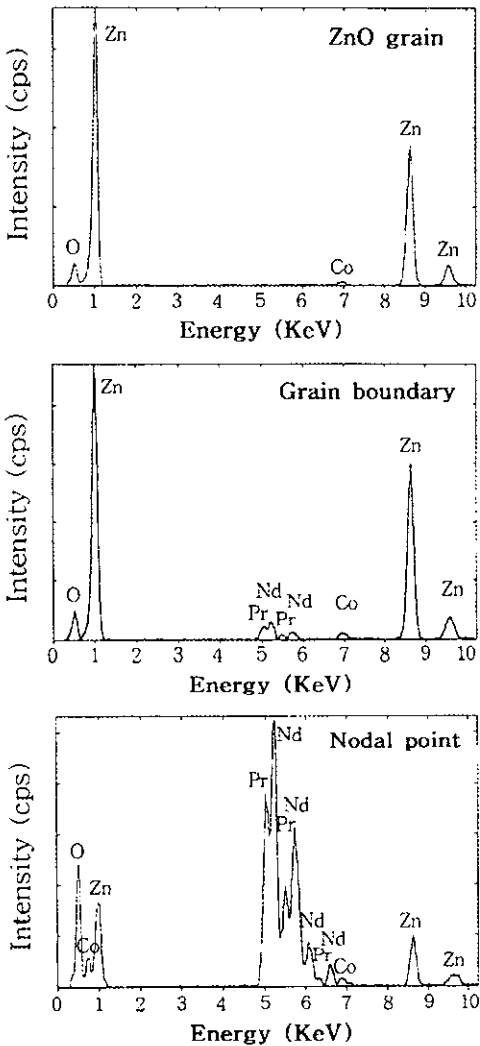


그림 3. 1300°C에서 소결된 Nd₂O₃가 2.0 mol% 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 시편의 EDAX 패턴
 Fig. 3. EDAX patterns of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor sample containing 2.0 mol% Nd₂O₃ sintered at 1300°C

터의 경우, 곡선들이 흩어져 있어 1300°C에서보다 1350°C에서 소결된 바리스터의 J-E 특성이 Nd₂O₃에 더 강하게 영향을 받음을 알 수 있다.

그림 6은 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 바리스터 전압(V_{1mA})을 나타낸 것으로, Nd₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 V_{1mA}은 1300°C에

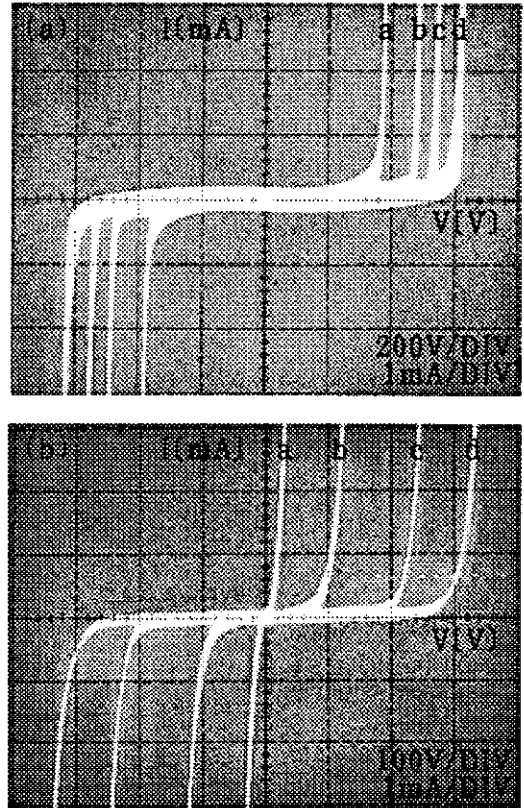


그림 4. 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 곡선추적기 I-V 곡선
 (a) 1300°C, (b) 1350°C;
 a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%,
 c: 1.0 mol%, d: 2.0 mol%
 Fig. 4. I-V curves of curve tracer of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300°C and 1350°C;
 (a) 1300°C and (b) 1350°C;
 a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%,
 c: 1.0 mol%, and d: 2.0 mol%

서는 348.9~584.1 V/mm 범위로, 1350°C에서는 8.4~282.5 V/mm의 범위로 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 일정두께(여기서는 1 mm) 내에 전극 사이에 직렬로 연결된 입계의 수가 많을수록 바리스터 전압은 증가한다. 따라서 Nd₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 V_{1mA}의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 따른 것이다. 항복현상이 일어날 때 입계당 전압(V_{gb})은 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 관계식으로 구할

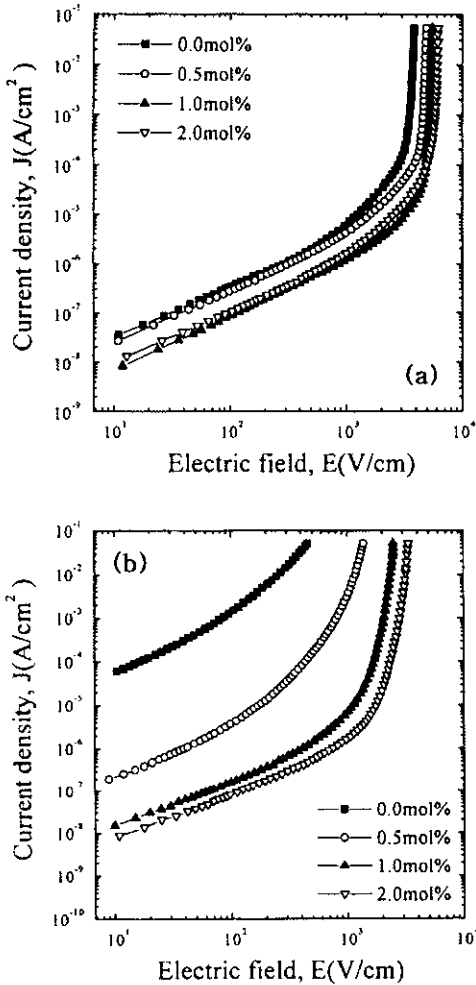


그림 5. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 J-E 특성
 (a) 1300℃, (b) 1350℃
 Fig. 5. J-E characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃ and 1350℃
 (a) 130 0℃ and (b) 1350℃

수 있는데, 여기서 n은 입계의 수, D는 시편두께, d는 평균 결정립 크기이다.

1300℃에서 소결된 바리스터의 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 V_{gb}는 2.7, 3.0, 3.2, 3.3 V/gb로 증가하였으며, 일반적으로 알려진 Bi계 ZnO 바리스터에서 2~4 V/gb에 잘 부합함을 알 수 있다.

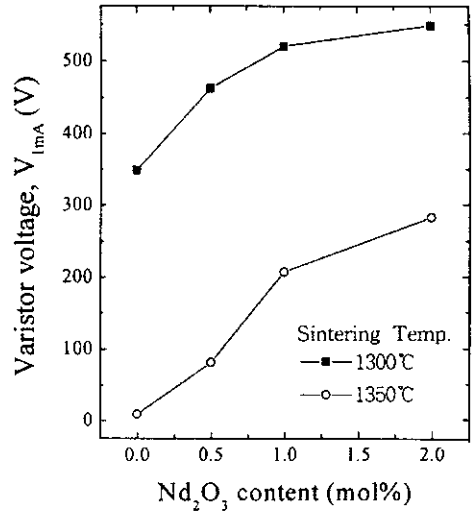


그림 6. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 바리스터 전압
 Fig. 6. Varistor voltage of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃ and 1350℃

그림 7은 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 비직선 지수(α)를 나타낸 것으로 1350℃에서 보다 1300℃에서 제작된 소자가 첨가량 전 범위에 걸쳐 훨씬 양호한 특성을 나타냈다. Nd₂O₃ 첨가량에 따라 1300℃에서는 36, 56.3, 65.2로 증가하다 2.0 mol%에서 53.11로 감소하였고, 1350℃에서는 2.1, 6.2, 17, 18.7로 증가하였다. Nd₂O₃가 0.0 mol% 첨가된 경우 1300℃에서는 비직선 지수가 36으로 기존에 잘 알려진 3성 분계 (ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+5.0 mol% CoO)와 일치 하지만 CoO양이 1/5에 불과하므로 경제성 측면에서 보다 유리한 조성이 될 수 있다.^(6,7)

Nd₂O₃가 첨가되면 α 가 크게 증가하였으며, 특히 Nd₂O₃가 1.0 mol% 첨가된 경우 1300℃에서의 α 가 65.2로 매우 높은 값을 나타냄으로서 Nd₂O₃가 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제임을 알 수 있다. 그러나 이러한 높은 α 를 가지는 조성물도 1350℃에서 소결했을 때에는 낮은 α 를 나타냄으로서 소결온도가 α 에 미치는 영향이 얼마나 큰지를 단적으로 보여주는 좋은 예이며, 가장 적절한 소결온도의 선택이 요구된다.

그림 8은 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 누설전류를 나타낸 것으로 1350℃에서 보다 1300℃에서 제작된 소자가 양호한 누설전

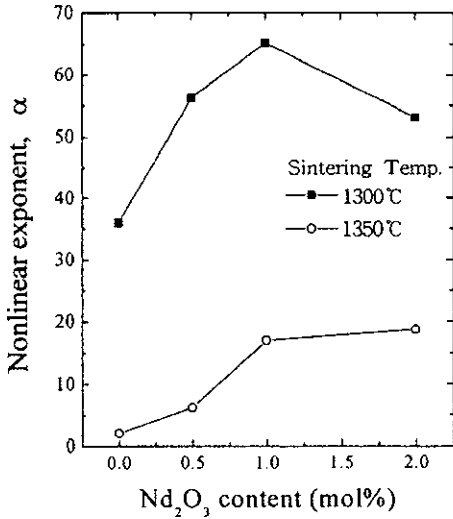


그림 7. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 비직선 지수
 Fig. 7. Nonlinear exponent of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃ and 1350℃

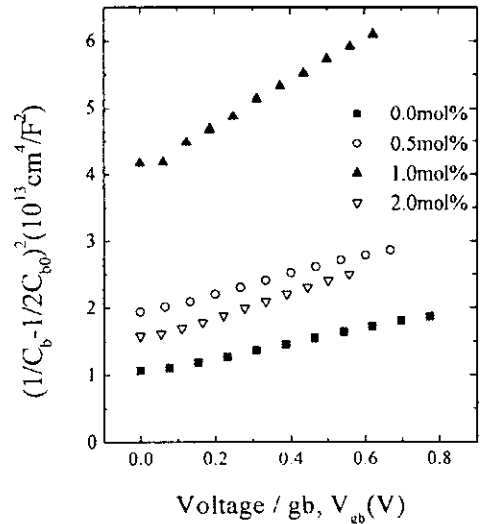


그림 9. 1300℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 (1/C_b - 1/2C_{bo})² vs. V_{gb}
 Fig. 9. (1/C_b - 1/2C_{bo})² vs. V_{gb} of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃

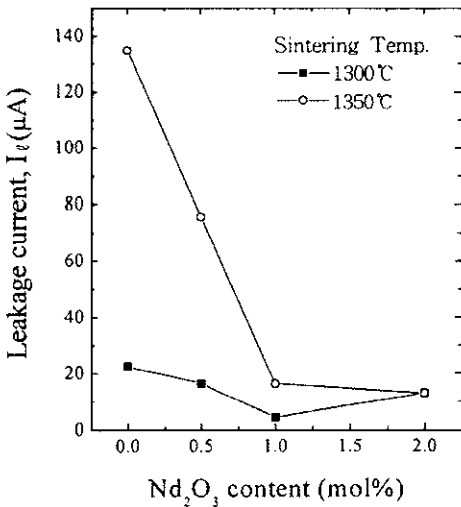


그림 8. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 누설 전류
 Fig. 8. Leakage current of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃ and 1350℃

를 나타냈다. Nd₂O₃가 첨가됨에 따라 1300℃에서는 22.5, 16.5, 4.5 μA로 감소하다 2.0 mol%에서 13.0 μA로 증가하였고, 1350℃에서는 135, 75.7, 16.4, 13.1 μA로 감소하였다. 소결온도 1300℃에서 Nd₂O₃가 1.0 mol% 첨가된 바리스터의 누설전류가 4.5 μA로 가장 낮은 누설전류를 나타내었다.

누설전류의 변화는 그림 7의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 비직선 지수의 변화와 완전히 상치됨을 알 수 있다. 다시 말해서 α가 클수록 I_e이 작아진다. 이와 같은 현상은 입계영역에 위치하는 전위장벽과 관련이 있는 것으로 일반적으로 장벽높이가 높을수록 α는 커지고, 그로 인해 I_e은 작아진다고 보면 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 I_e 특성을 이해할 수 있다.

그림 9는 1300℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 (1/C_b - 1/2C_{bo})² - V_{gb} 관계를 도시한 것으로, 이 C-V 특성을 이용하면 도너농도(N_d), 장벽높이(φ_b), 계면상태밀도(N_t), 공핍층 폭(t) 등이 구해진다.

그림 10은 1300℃ 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 도너농도 및 공핍층 폭을 나타낸 것이다. N_d는 Nd₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 1.0 mol%까지는 가장 낮은 6.3×10¹⁷/cm³ 정도로 감소하다가 다시 2.0 mol%

까지 증가하는 V형의 변화경향을 나타냈으며, t는 N_d와는 상치되는 산형의 결과를 나타냈다. t는 N_d에 반비례하고, 계면상태밀도 N_i에 비례하는 관계가 있으므로, 그것들의 증·감비율에 의해 결정된다. 상기의 t 특성은 통상적으로 농도와 공핍층폭이 서로 역비례 관계라는 것에 잘 따르고 있음을 보여준다. 세라믹 유전체에서 유효 비유전율(ϵ_{APP})이 $\epsilon_{APP} = \epsilon_g d/t$ 로 나타내 지는 관계식^[9]으로도 구할 수 있는데, 반도체 PN접합 이론의 결과와 부합하였다.

그림 11은 1300℃ 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 계면상태밀도 및 장벽높이를 나타낸 것으로 N_i는 0.5 mol%에서 최대치 4.4×10¹⁸/cm²를, 1.0 mol%에서 최소치 3.0×10¹⁸/cm²를 나타내면서 다시 증가하는 특이한 변화를 나타내었다.

ϕ_b 는 0.5 mol%에서 최대치 1.55 eV, 1.0 mol%에서는 1.54 eV로서 거의 같았다. Nd₂O₃를 더 첨가하면 감소하는 경향을 나타냈다. ϕ_b 를 I-V 특성의 α 및 I_t과 비교해 볼 때, 일반적으로 ϕ_b 가 증가하면 α 는 증가하고, I_t은 감소한다는 것을 생각하면 Nd₂O₃ 첨가량에 따라 그것들의 변화경향은 전체적으로 일치하나 0.5 mol% Nd₂O₃에서 ϕ_b 가 최대치를 나타낸 반면 α 및 I_t은 1.0 mol%에서 각각 최대, 최소를 나타냈다. 이와 같이 ϕ_b 와 α 의 최대치가 종종 벗어나는 경우가 있다.^[13-15] 이것은 아마도 C-V 측정 오차에서 오는 것이 아닌가 생각된다.

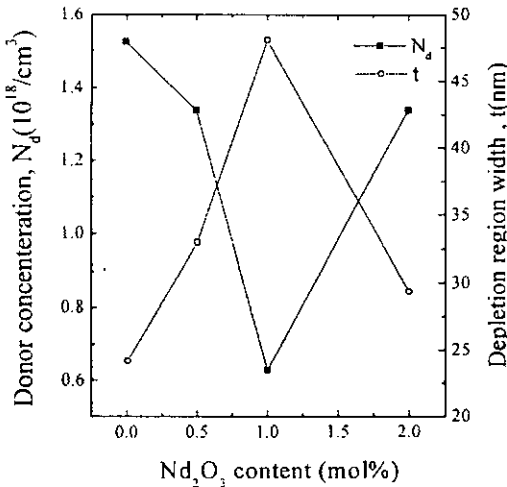


그림 10. 1300℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 도너농도 및 공핍층 폭
Fig. 10. Donor concentration and depletion layer width of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃

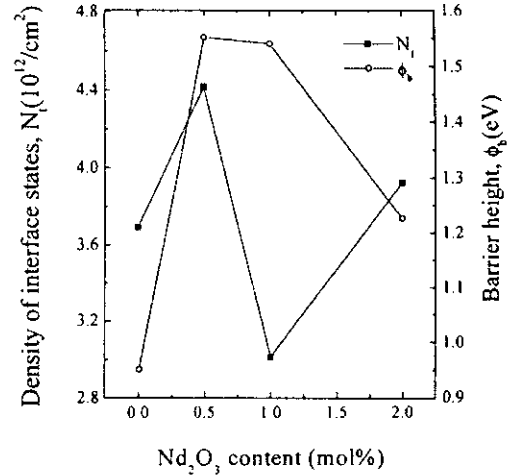


그림 11. 1300℃에서 소결된 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 계면상태밀도 및 장벽높이
Fig. 11. Density of interface states and barrier height of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with Nd₂O₃ additive content sintered at 1300℃

4. 결론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO의 3성분계에 Nd₂O₃를 0.0~2.0 mol%로 첨가하여 1300℃와 1350℃의 소결온도에서 제작된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 첨가된 Nd₂O₃는 ZnO 결정립 내에 미량의 한계 고용량을 제외하고는 입계 및 입계교차점으로 편석하여 Nd-과다상을 생성하였으며, Pr-과다상과 혼재되어 있는 벌크 입간층을 형성하였다.
- (2) Nd₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 Nd-과다상의 분포는 증가하였고, 그로 인해 평균 결정립 크기는 7.8~5.6 μm 범위로 감소하였다.
- (3) 비직선 지수는 1350℃에서 보다 1300℃에서 소결된 바리스터가 첨가량 전 범위에서 훨씬 양호한 특성을 나타냈으며, 특히 Nd₂O₃가 1.0 mol% 첨가된, 1300℃에서 소결된 바리스터는 비직선 지수가 65.2로 최대치를 나타내었다.
- (4) 누설전류는 1350℃에서 보다 1300℃에서 소결된 바리스터가 양호한 특성을 나타냈으며, 특히 Nd₂O₃가 1.0 mol% 첨가된, 1300℃에서 소결된 바리스터는 누설전류가 4.5 μA로 최소치를 나타내었다.

이상과 같은 결론으로부터 ZnO + 0.5 mol% + Pr₆O₁₁ + 1.0 mol% CoO + 1.0 mol% Nd₂O₃와 같은 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 조성물은 4성분계만으로도 높은 비직선 지수와 낮은 누설전류를 나타냄으로서 향후 향상된 ZnO 바리스터 제작에 기본 조성물로서 충분히 기여할 것으로 본다.

참 고 문 헌

- [1] -ノ瀬 昇, "電子セラミクス," オーム社, pp. 90~93, 1985.
- [2] 電氣學會, "酸化亜鉛避雷器の特性と評價試験法," 電氣學會技術報告, 第474, 1993.
- [3] ニューケラスシリーズ 編集委員會, "半導 セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 149~161, 1990.
- [4] M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
- [5] A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effect of Liquid-Phase Sintering on The Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol 70, pp. 6883~6890, 1991.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 남춘우, 정순철, 이희천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO :Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- [9] 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
- [10] K. Mukae, K Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
- [11] L. Hozer, "Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
- [12] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., pp. 109, Feb. 1972.
- [13] J.-K. Tsai and T.-B. Wu, "Non-ohmic Characteristics of ZnO-V₂O₅ Ceramics," J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 4817~4822, 1994.
- [14] T. R. Kutty and S. Ezhilvalavan, "Influence of Akali Ions in Enhancing the Nonlinearity of ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ Varistor Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6125~6132, 1995.
- [15] C.-T. Kuo, C.-S. Chen, and I.-N. Lin, "Microstructure and nonlinear Properties of Microwave-Sintered ZnO-V₂O₅ Varistors: II. Effect of Mn₃O₄ Doping," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, pp. 2949~2956, 1998.