

## Zn-Pr-Co-Cr-Dy 산화물계 바리스터의 전기적, 유전적 특성

남춘우<sup>†</sup> · 박종아 · 김명준 · 류정선\*

동의대학교 전기공학과

\*동의대학교 전자세라믹스센터

(2003년 8월 5일 접수; 2003년 8월 21일 승인)

## Electrical and Dielectric Properties of Zn-Pr-Co-Cr-Dy Oxides-based Varistors

Choon-Woo Nahm,<sup>†</sup> Jong-Ah Park, Myung-Jun Kim, and Jung-Sun Ryu\*

Department of Electrical Engineering, Donggeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

\*Electronic Ceramics Center, Donggeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(Received August 5, 2003; Accepted August 21, 2003)

### 초 록

Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.0~2.0 mol% 범위인 Zn-Pr-Co-Cr-Dy 산화물계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 증가시키에 따라 평균 결정립 크기는 18.2~4.6 μm 범위로 감소하였으며, 세라믹스 밀도는 5.49~4.64 g/cm<sup>3</sup> 범위로 감소하였다. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 바리스터는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 바리스터에 비해 비직선 지수가 9배이상 증가하는 현저한 비직선성의 증가를 나타내었다. 0.5~1.0 mol% 범위의 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 55 이상이고, 누설전류가 1.0 μA 이하의 높은 비직선성을 나타내었다. C-V 특성에 있어서, 도너농도 및 계면상태밀도는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량 증가에 따라 각각 (4.66~0.25)×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>, (5.70~1.39)×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> 범위에서 감소하는 경향을 나타내었다. 유전손실계수는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량 증가에 따라 0.5 mol% 첨가시 최소치 0.0023을 정점으로 하여 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

### ABSTRACT

The microstructure and electrical characteristics of Zn-Pr-Co-Cr-Dy oxides-based varistors were investigated with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the range of 0.0~2.0 mol%. As Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is increased, the average grain size was decreased in the range of 18.2~4.6 μm and the ceramic density was decreased in the range of 5.49~4.64 g/cm<sup>3</sup>. The incorporation of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> markedly enhanced the nonlinear properties of varistors more than 9 times in nonlinear exponent, compared with the varistor without Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The varistor with 0.5~1.0 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the high nonlinearity, in which the nonlinear exponent is above 55 and the leakage current is below 1.0 μA. The donor concentration and the density of interface states were decreased in the range of (4.66~0.25)×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> and (5.70~1.39)×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>, respectively, with increasing Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. The minimum dielectric dissipation factor of 0.0023 was obtained for 0.5 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but further addition of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased it.

**Key words :** Zn-Pr-Co-Cr-Dy oxides-based varistors, Electrical characteristics, Nonlinearity, Dielectric dissipation factor

### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 미량의 바리스터 형성 산화물과 특성개선용 산화물을 첨가하여 비직선적인 전류-전압 특성을 나타내는 반도체 세라믹스 소자이다. ZnO 바리스터는 보호용 소자로서 피보호 소자 및 회로의 전단에 병렬로 연결되어 상규전압 인가시에는 저항으로 동작하며, 과전압, 과전류 및 썬지의 침입시에는 도체로 동작하여 접지로 단락시킨다.

첨단기술에 의해 차츰 소형화, 저전력화 및 집약화되는

전자소자, 회로 및 시스템은 필연적으로 내썬지력이 저하된다. 우수한 비직선성 및 고에너지 흡수성을 갖는 ZnO 바리스터는 저하된 내썬지력을 극복시켜 신뢰성을 확보하는데 핵심적인 역할을 함으로써 약·강전계통에서 널리 사용되고 있으며, 광범위한 응용 잠재력을 가지고 있어 성능개선에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup>

일반적으로 알려진 ZnO 바리스터의 형성산화물에는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, BaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있으나<sup>4-11)</sup> 상용화된 바리스터의 대부분은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 편중되어 있다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터는 뛰어난 성능을 가진 바리스터임에도 불구하고 저용점(825°C)의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인해 액상소결시 Bi의 휘발에 의한 특성변화, 첨가물간 반응에 의해 전기적으로 불필요한 상생성 및 유효입계수 감소에 의한 썬지 흡수력 저하, 실제 응용에 10여 가지 이상의 첨가물이 필요하다는 등의 문제점

<sup>†</sup>Corresponding author : Choon-Woo Nahm  
E-mail : cwnahm@deu.ac.kr  
Tel : +82-51-890-1669, Fax : +82-51-890-1664

을 갖고 있다.<sup>12)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대신 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>을 사용한 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-계 ZnO 바리스터에 대한 연구에 관심이 높아지고 있으며, 최근에는 다양한 실험변수, 특히 희토류 산화물 첨가 및 소결온도에 따른 주목할 만한 결과들이 보고되고 있다.<sup>12-17)</sup>

본 연구에서는 Zn-Pr-Co-Cr-Dy 산화물계(ZPCCD계) 바리스터의 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세 구조, 비직선 특성 및 유전특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제작

(97.0-x) mol% ZnO, 0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 2.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0.0~2.0) 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료 무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 상승·하강율로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm 되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

### 2.2. 미세구조 관찰

시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 경면가공한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, 표면을 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 조직상의 변화는 XRD(D/max 2100, Rigaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 20~80°의 범위에서 X-선 회절분석을 하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로부터 구하였다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \quad (1)$$

여기서  $C_{eff}$ 는 test-line의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{eff}$ 은 입체와 test-line과의 유효교차수로 결정되었다.<sup>18)</sup> 세라믹스의 밀도( $\rho$ )는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스원리에 의한 식 (2)로써 계산하였다.

$$\rho = \rho_o \cdot \frac{W}{W - W_o} \quad (2)$$

여기서  $\rho_o$ 는 물의 밀도,  $W$ 는 공기속에서 시편의 무게,  $W_o$ 는 물속에서 시편의 무게이다.

### 2.3. 전기적 특성 측정

전압-전류( $V-I$ ) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로, 누설전류( $I$ )는 0.80  $V_{1mA}$ 에서의 전류로 정의되었으며, 비직선 지수( $\alpha$ )는 식 (3)으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_{10mA} - \log V_{1mA}} \quad (3)$$

여기서  $V_{1mA}$ 와  $V_{10mA}$ 는 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>와 10 mA/cm<sup>2</sup>에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량-전압( $C-V$ ) 특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)와 일렉트로미터(Keithley 617)를 사용하여 1 kHz/1 V<sub>rms</sub> 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도( $N_d$ )와 입체에서의 장벽높이( $\phi_b$ )는 Mukae 등<sup>19)</sup>에 의해 제안된 식 (4)를 이용하여 각각 직선의 기울기 및 교점으로부터 구하였다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{bo}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V_{gb})}{q\epsilon N_d} \quad (4)$$

여기서  $C_b$ 는 입체의 단위 면적당 정전용량,  $C_{bo}$ 는 입체당 인가전압  $V_{gb}=0$  V일 때  $C_b$ ,  $q$ 는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 은 ZnO의 유전율(8.5  $\epsilon_0$ )이다. 입체에서의 계면상태밀도( $N_i$ )는 도너농도와 장벽높이를 이용한 식 (5)로 계산하였으며, 입체를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭( $t$ )은 식 (6)으로 구하였다.<sup>20)</sup>

$$N_i = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi_b N_d}{q}} \quad (5)$$

$$N_d \cdot t = N_i \quad (6)$$

유전특성은 100 Hz~2 MHz 범위의 주파수를 갖는 1 V<sub>rms</sub> 소신호를 사용하여 RLC 미터로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 입체 및 입체 교차점에 벌크 입간상이 점점 많아짐을 확인할 수 있다. 이러한 입간상은 Fig. 2에 나타난 X-선 회절분석으로부터 Pr 및 Dy 과다상인 것으로 확인되었으며, 이는 Pr의 이온반경(1.01 Å)과 Dy의 이온반경(0.91 Å)이 Zn의 이온반경(0.74 Å)보다 크기 때문에 한계용량 외의 대부분의 Pr과 Dy가 입체로 편석되어 생긴 상이다. 첨가량이 증가할수록 기공이 증가하여 밀도( $\rho$ )는 5.49~4.64 g/cm<sup>3</sup> 범위로, 평균 결정립 크기(*d*)는 18.2~4.6 μm

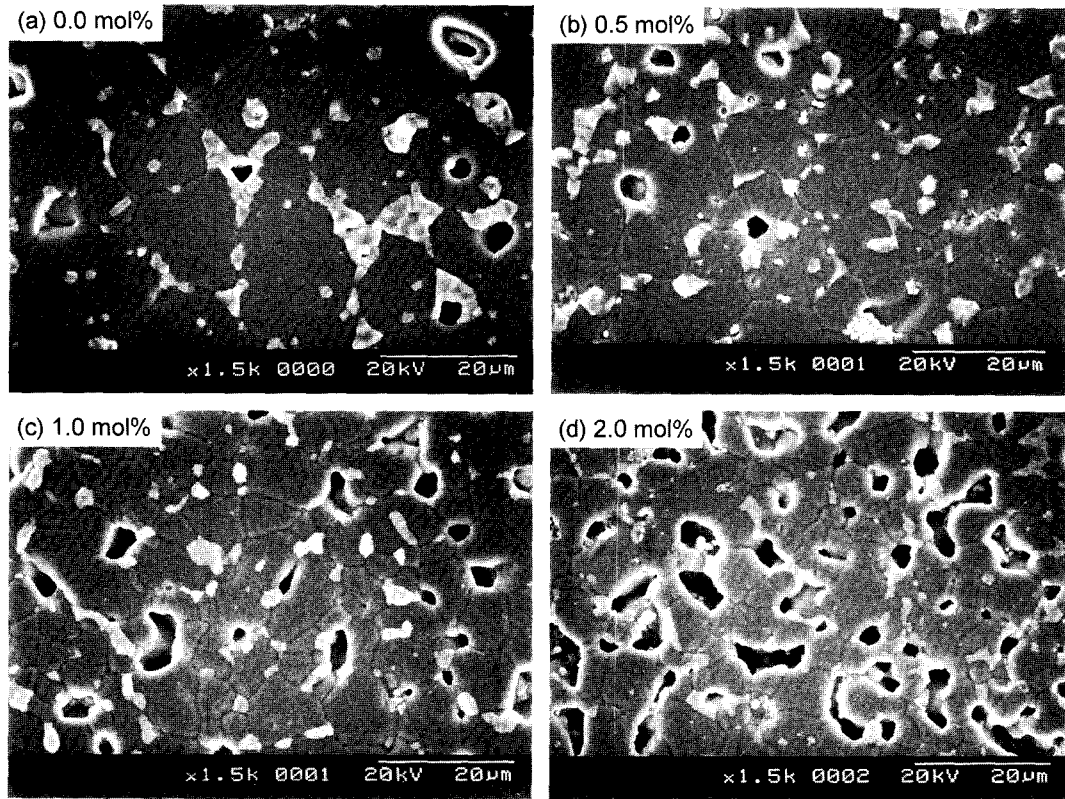


Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCD-based ceramics with various  $Dy_2O_3$  contents.

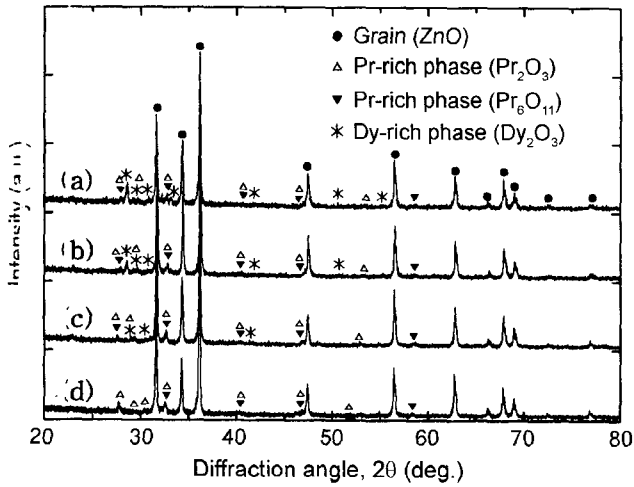


Fig. 2 XRD of ZPCCD-based ceramics with  $Dy_2O_3$  contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

분위크 크게 감소하였다. 이와 같이  $Dy_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따른 평균 결정립 크기의 감소현상은 입계 및 입계 교차점에 편석되는 과다상 분포의 증가에 따른 피닝 효과에 의해 입계 이동이 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서  $Dy_2O_3$ 의 첨가는 ZnO 결정립 성장을 억제시키고, 치밀성을 저하시킴을 알 수 있다. 치밀성의 저하는 바리스터의 전기적 특성에도 영향을 미치므로 적절한 선택이 요구된다.  $Dy_2O_3$  첨가량에 따른 미세구조 파라미

Table 1. The Microstructural and the  $V-I$  Characteristic Parameters of ZPCCD-based Varistors with Various  $Dy_2O_3$  Contents

$Dy_2O_3$ content (mol%)	$d$ ( $\mu m$ )	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$V_{1mA}$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_l$ ( $\mu A$ )
0.0	18.2	5.45	45.0	0.8	5.0	85.5
0.5	14.5	5.49	181.9	2.6	55.3	0.1
1.0	8.4	5.16	338.3	2.9	58.6	0.7
2.0	4.6	4.64	481.0	2.2	48.8	1.1

터를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3은 ZPCCD계 바리스터의  $Dy_2O_3$  첨가량에 따른 전류밀도-전계( $J-E$ ) 특성을 나타낸 것이다.  $Dy_2O_3$ 를 첨가함으로써 곡선의 knee 부분이 라운드형에서 각형으로 변형되었고, 바리스터 특성이 개선되었음을 알 수 있다. 이러한  $J-E$  곡선으로부터 바리스터의 비직선성을 직관적으로 확인할 수 있다. 바리스터 전압은  $Dy_2O_3$  첨가량의 증가에 따라 45.0~481.0 V/mm로 광범위하게 분포하는 것으로 나타났다. 바리스터는 두께소자로서 두께가 증가하면 바리스터 전압은 증가하게 된다. 이것은 바리스터가 입계 효과를 이용하기 때문인데 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 전압은 제한된 두께(1 mm) 내의 입계 수에 의해 결정된다. 따라서  $Dy_2O_3$  첨가량의 증가에 따른  $V_{1mA}$ 의 증가는 평균 결

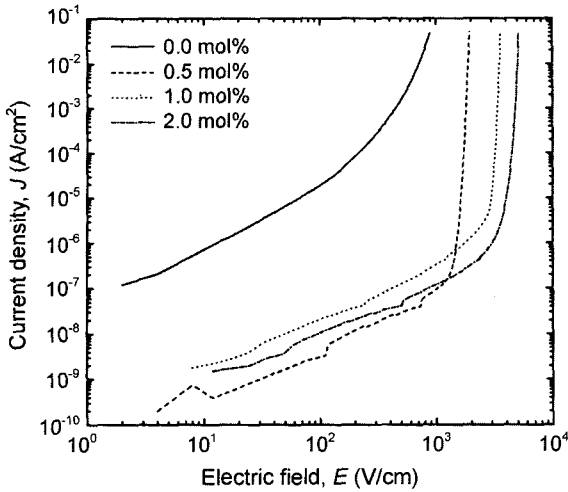


Fig. 3. The  $J$ - $E$  characteristics of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

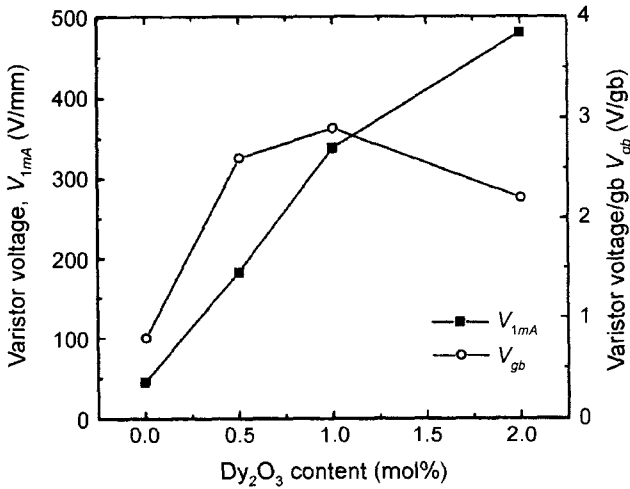


Fig. 4. The varistor voltage and the varistor voltage per grain boundary of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

정립 크기의 감소에 의한 입계 수의 증가에 따른 것이다.

Fig. 4는 첨가량에 따른 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )과 입계당 바리스터 전압( $V_{gb}$ )의 변화를 나타낸 것이다. 항복영역에서의 입계당 전압은 바리스터 전압과 구조적인 값을 이용하는 식 (7)로써 계산된다.

$$V_{gb} = \frac{V_{1mA}}{n} = V_{1mA} \cdot \frac{d}{D} \quad (7)$$

여기서  $n$ 은 입계의 수,  $D$ 는 시편두께,  $d$ 는 평균 결정립 크기이다.  $V_{gb}$ 의 의미는 입계가 매우 활성적으로 형성되었는지를 나타내는데, 활성적일수록 인가전압강하가 크다. 따라서 일반적이지만 2.0 V/gb 이하를 나타내는 바리스터에서 높은 비직선성을 기대하기는 어렵다.  $Dy_2O_3$  첨가량에 따라 바리스터의  $V_{gb}$ 는 2.2~2.9 V/gb 범위로 증가하였

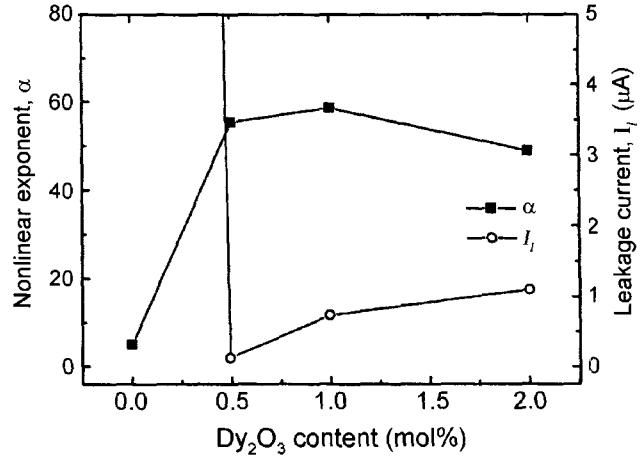
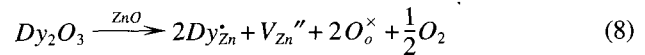


Fig. 5. The nonlinear exponent and the leakage current of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

으며, 일반적으로 알려진 활성입계의 입계당 전압인 2~3 V/gb 범위에 잘 부합됨으로서 높은 비직선성이 기대되고,  $Dy_2O_3$ 가 첨가되지 않은 바리스터의  $V_{gb}$ 와 잘 대비된다.

Fig. 5는  $Dy_2O_3$  첨가량에 따른 비직선 지수( $\alpha$ )와 누설 전류( $I_i$ ) 변화를 나타낸 것이다.  $Dy_2O_3$ 가 첨가되지 않은 ZPCCD계 바리스터의 비직선 지수는 5.0, 누설전류는 85.5  $\mu A$ 로 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 반면  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 경우, 비직선 지수가 45 이상으로 크게 증가하였고, 누설전류가 크게 감소한 것으로부터  $Dy_2O_3$ 가 비직선성을 획기적으로 개선시키는 첨가제임을 알 수 있다. 특히 첨가량이 0.5, 1.0 mol%인 바리스터는 비직선 지수는 각각 55.3, 58.6이었으며, 누설전류도 각각 0.1, 0.7  $\mu A$ 로서 우수한 비직선성을 나타내었다. 한편 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 비직선 지수는 다소 감소하고 누설전류도 증가하는 것으로 나타났다. 자세한  $V$ - $I$  특성 파라미터를 요약하여 Table 1에 나타내었다.

Fig. 6은 ZPCCD계 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$  vs.  $V_{gb}$  관계를 나타낸 것이다. ZnO 결정립의 도너는 격자간 아연( $Zn_i$ ), 산소공공( $V_o$ ), Zn과 치환된 불순물( $D_{Zn}$ ) 등<sup>21)</sup>인데, 도너농도( $N_d$ )는 일반적으로  $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$  정도이다. 자세한  $C$ - $V$  특성 파라미터를 Fig. 7과 Table 2에 나타내었다.  $Dy_2O_3$  첨가량이 증가할수록 도너농도는  $(4.66 \sim 0.25) \times 10^{18} / \text{cm}^3$  범위로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 첨가량이 증가할수록 도너농도가 감소하는 것은 ZnO 결정립내에 존재하는 한계 고용량의 Dy가 아래와 같은 결합 반응식 (8)에 따라 Zn과의 치환과정에서 발생하는 산소 분압과 관련이 있는 것으로 판단된다.



여기서  $Dy_{Zn}''$ 는 격자자리 Zn에 치환된 +1가 Dy,  $V_{Zn}''$ 는 -2가 Zn 공공,  $O_o^\times$ 는 중성의 격자자리 산소이다. 즉 산소( $\frac{1}{2}O_2$ )는 비화학 양론으로 나타나는 자연도너인 침입

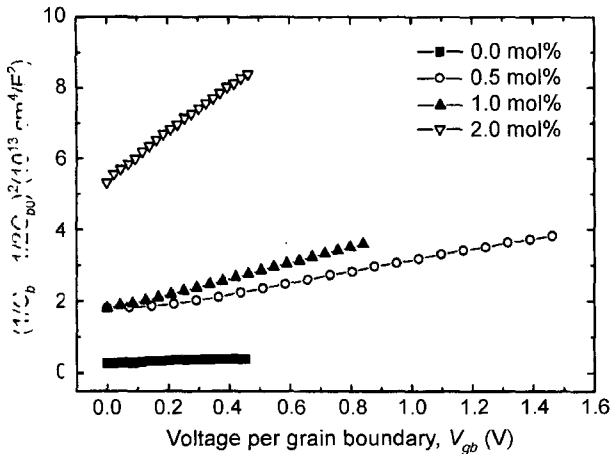


Fig. 6.  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$  of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

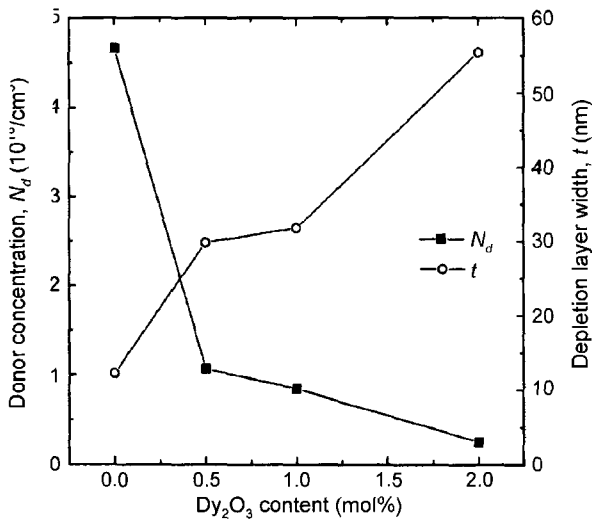


Fig. 7. The donor concentration and the depletion layer width of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

Table 2. The C-V Characteristic Parameters of ZPCCD-based Varistors with Various  $Dy_2O_3$  Contents

$Dy_2O_3$ content (mol%)	$N_d$ ( $10^{18}/cm^3$ )	$N_t$ ( $10^{12}/cm^2$ )	$\phi_b$ (eV)	$t$ (nm)
0.0	4.66	5.70	0.74	12.2
0.5	1.06	3.15	1.00	29.8
1.0	0.84	2.66	0.90	31.8
2.0	0.25	1.39	0.82	55.4

형 Zr과 산소공공이<sup>21)</sup> 결합하여 자연도너의 수를 감소시키는 결과를 가져오므로, 결과적으로  $Dy_2O_3$  첨가량의 증가는 산소 분압을 증가시킨다. 도너농도는  $N_d \propto P_{O_2}^{1/4}$  또는  $N_t \propto P_{O_2}^{1/6}$  관계로부터 산소분압이 증가하면 도너농도는 감소하게 된다. 따라서  $Dy_2O_3$ 는 도너농도를 감소시키는 억제제로 작용함을 알 수 있다.

계면상태밀도( $N_t$ )는 도너농도와 동일하게  $Dy_2O_3$  첨가에

따라  $(5.70 \sim 1.39) \times 10^{12}/cm^2$  범위로 감소하였다. 이러한 현상은 입계 영역에 존재하는  $Dy_2O_3$ 가 공핍층의 격자간 Zn의 이동 활성화 에너지를 감소시켜, 격자간 Zn이 입계에 존재하는 Zn 공공과의 결합반응으로 Zn 공공이 감소했기 때문인 것으로 사료된다. 쇼트키 장벽높이( $\phi_b$ )는 식 (9)의 관계로부터 계면상태밀도( $N_t$ )의 감소비율보다 도너농도의 감소비율이 크기 때문에  $Dy_2O_3$  0.5 mol%까지는 증가하였으나 그 이상에서는 감소하였다.

$$\phi_b \propto \frac{N_t^2}{N_d} \tag{9}$$

한편  $Dy_2O_3$  첨가량의 증가에 따른 공핍층 폭( $t$ )의 증가는 관계식 (6)으로부터 도너농도의 감소율이 계면상태밀도에 비해 상대적으로 크기 때문이며, 대부분의 경우 도너농도가 낮아지면 공핍층 폭은 증가하게 된다.

Fig. 8은  $Dy_2O_3$  첨가량에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. 겉보기 유전상수( $\epsilon_{APP}$ )는 ZnO 결정립 자체의 유전상수보다 훨씬 크다는 것을 식 (10)으로부터 이해할 수 있다.

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_g \cdot \frac{d}{t} \tag{10}$$

전 주파수 범위에서  $Dy_2O_3$  첨가량에 따라  $\epsilon_{APP}$ '는 감소하였다. 이것은 바리스터 세라믹스의 구조에서 비롯되는 것으로  $Dy_2O_3$  첨가량에 따라 결정립 크기의 감소와 그에 따른 전극 사이의 전체 유효 공핍층폭의 증가로 인해 감소한 것이다. 주파수가 증가함에 따라  $\epsilon_{APP}$ '의 감소율이

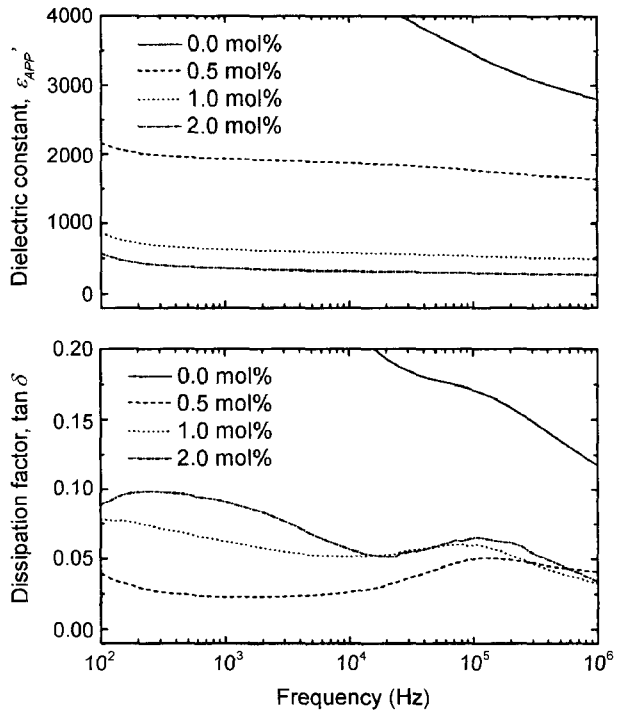


Fig. 8. The dielectric characteristics of ZPCCD-based varistors with various  $Dy_2O_3$  contents.

**Table 3.** The Dielectric Parameters of ZPCCD-based Varistors with Various Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Contents

Parameter	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (mol%)			
	0.0	0.5	1.0	2.0
$\epsilon_{APP}'$	6361.1	1933.9	625.4	358.6
$\tan \delta$ (%)	34.3	2.3	6.3	9.2

\*1 kHz

낮아 뚜렷한 분산현상을 알 수 없지만 손실계수( $\tan \delta$ ) 곡선의 100 kHz 부근의 피크발생으로부터 알 수 있다.  $\tan \delta$ 는  $\epsilon_{APP}'$ 와 달리 보다 복잡한 양상을 보이고 있다.  $\tan \delta$ 는 누설전류에 의한 주열 손실과 여러 가지 쌍극자 회전에 의한 마찰손으로 구성되어 있는데 전 주파수 범위에 걸쳐서 누설전류 변화경향과 일치함으로써 누설전류의 영향이 보다 큰 것으로 나타났다. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 1 kHz에서의  $\tan \delta$ 는 0.0023~0.343의 범위로 나타났으며, 0.5 mol%에서 최소치 0.0023으로서 매우 낮은 손실을 나타내었으며, 그 이후에는 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 상세한 유전 파라미터를 요약하여 Table 3에 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 Zn-Pr-Co-Cr-Dy 산화물계 바리스터의 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다.

1. 바리스터 세라믹스는 결정립 ZnO와 입간상만으로 구성된 단순한 미세구조를 나타내었으며, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 밀도 및 결정립 크기를 감소시켰다.

2. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압은 증가하였다.

3. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비직선성을 크게 향상시키는 첨가제로서 0.5~1.0 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 비직선 지수는 55~58이었으며, 누설전류는 0.1~0.7  $\mu$ A이었다.

4. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따른 도너농도 감소에 따라 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 억셉터로 작용하였다.

5. 손실계수는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 0.5 mol%에서 최소치 0.0023을 정점으로 증가하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

#### REFERENCES

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistor-a

- Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [4] 639-46 (1986).
2. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 1817-40 (1990).
3. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, "Development of Advanced Arresters for GIS with New Zinc-oxide Elements," *IEEE Trans. Pow. Deliv.*, **13** [2] 465 (1998).
4. J. Fan and R. Freer, "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **32** [2] 415-19 (1997).
5. A. B. Alles and L. Burdick, "The Effect of Liquid-phase Sintering on the Properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **70** [11] 6883-90 (1991).
6. J.-K. Tsai and T.-B. Wu, "Non-ohmic Characteristics of ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **76** [8] 4817-22 (1994).
7. Y.-S. Lee and T.-Y. Tseng, "Phase Identification and Electrical Properties in ZnO-glass Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [6] 1636-40 (1992).
8. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxides in Zinc Oxide Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [9] 2379-84 (1996).
9. K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide," *Ceram. Bull.*, **66** [9] 1329-31 (1987).
10. 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.*, **79** [9] 2379-84 (1996).
11. S.-Y. Chun and N. Mizutani, "Mass Transport via Grain Boundary in Pr-based ZnO Varistors and Related Electrical Effects," *Mater. Sci. and Eng.*, **B79** 1-5 (2001).
12. C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the Microstructure, Electrical Properties, and Stability of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO Varistors," *J. Mater. Sci.*, **36** [7] 1671-79 (2001).
13. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of Sintering Temperature on Electrical Properties and Stability of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO Varistors," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **13** [2] 111-20 (2002).
14. C.-W. Nahm, "ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based-ceramic Varistors with High Stability of Nonlinear Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** [3] 201-04 (2002).
15. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of Cooling Rate on Stability of Nonlinear Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based Varistor Ceramics," *Mater. Lett.*, **57** [9-10] 1544-49 (2003).
16. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Highly Stable Electrical Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Varistor Ceramics," *Mater. Lett.*, **57** [7] 1322-26 (2003).
17. C.-W. Nahm, "Microstructure and Electrical Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based Varistor," *Mater. Lett.*, **57** [7] 1317-21 (2003).
18. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [12] 109-11 (1972).
19. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage Characteristics of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50** [6] 4475-76 (1979).
20. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics; Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, 22 (1994).
21. G. D. Mahan, "Intrinsic Defects ZnO Varistor," *J. Appl. Phys.*, **54** [7] 3825-32 (1983).