

## CoO 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성

### DC Accelerated Aging Characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistors with CoO Content

김향숙, 정영철, 남춘우  
(Hyang-Suk Kim, Young-Chul Jung, Choon-Woo Nahm)

#### Abstract

DC accelerated aging characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors, which are composed of ZnO+Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+CoO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were investigated with CoO content in the range of 0.5~5.0 mol%. The varistors doped with 1.0 mol% revealing maximum value(66.61) in the nonlinear exponent exhibited excellent stability, in which the variation rates of the varistor voltage, the nonlinear exponent and leakage current are -1.93%, -10.48%, and +288.79%, respectively, 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). Next the varistors doped with 2.0 mol% exhibiting the nonlinear exponent of 47.39 showed high stability.

**Key Words** : Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors, DC accelerated aging stress, Stability

#### 1. 서론

정보화 사회라 불리우는 현대 사회는 급격한 산업 발달과 더불어 시스템이 첨단화, 소형화, 반도체화로 바뀌어 가고 있다. 이러한 추세가 커질수록 각종 써지 문제로부터 시스템의 보호가 더욱 필요하게 된다. 또한 안정된 전력 공급을 위해 송·배전등의 전력 계통도 써지와 낙뢰로부터 보호의 필요성이 더욱 커지고 있다. 이와 같은 요구에 있어 전압 의존성 저항체인 ZnO 바리스터는 매우 유용한 존재이다. ZnO 바리스터가 널리 실용화되기 위해서는 높은 비직선성도 중요하지만 우수한 안정성으로 신뢰성을 지녀야만 한다[1-3]. 여기에 부응하여 ZnO 바리스터의 전기적 성질뿐만 아니

라 안정성에 관한 연구가 활발하다[4-8].

본 논문에서는 ZnO, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 5성분계로 구성되는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 CoO 첨가량에 따른 전기적 특성에 대한 DC 가속열화특성을 조사하여 그 실용 가능성을 탐색하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 시편 제작

(98.5-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+x mol% CoO+0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0) 조성식에 따라 순도 99.9%인 시료를 10 μg 오차 범위로 정확히 평량한 다음 24시간 동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간 동안 건조시키고, 750°C에서 2시간 동안 하소한 후, 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 직경 10 mm, 두께 1.8 mm 되

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

게 원판형으로 성형하였다. 성형된 시편을 도가니에 같은 조성의 분위기 분말과 함께 넣어 4°C/min의 승·하강율로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 양면에 은전극을 도포한 다음 600°C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

## 2.2 V-I 특성 측정

전압-전류(V-I) 특성은 Current/Voltage Source Measure Unit(Keithely 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압(V<sub>1mA</sub>)은 전류 밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압이며, 비직선 지수( $\alpha$ )는  $\alpha = 1/\log(E_2/E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E<sub>1</sub>와 E<sub>2</sub>는 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>와 10 mA/cm<sup>2</sup>에 각각 대응되는 전계이다. 누설전류(I<sub>l</sub>)는 바리스터 전압의 80% 전압에서의 전류로 측정되었다.

## 2.3 DC 가속 열화 시험

안정성을 평가하기 위해 V-I 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 DC 가속열화 스트레스를 연속적으로 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정·기록되도록 하였다.

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

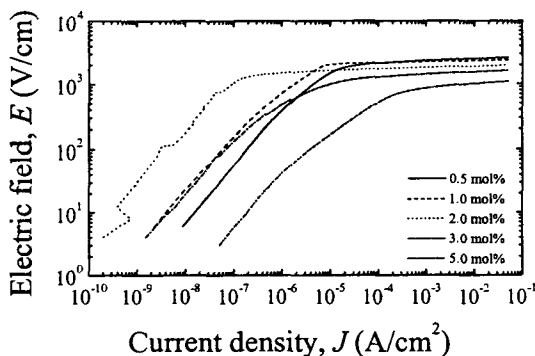


그림 1. CoO 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 1. E-J characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with CoO content.

1차 스트레스 후 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 각 스트레스를 인가한 후 1차와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. DC 가속열화 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수 (K<sub>T</sub>)는  $I_l = I_{l0} + K_T t^{1/2}$ 와 같은 식으로 구하였다[9]. 여기서 I<sub>l</sub>은 시간 t에서 누설전류, I<sub>l0</sub>는 t=0에서 I<sub>l</sub>이다. 또한 DC 가속열화 시험은 비직선 지수  $\alpha \geq 30$ 인 바리스터에서 조사되어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CoO 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 E-J 특성곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 knee 부위의 모양에 따라 비직선성을 예측할 수 있는데 1.0 mol%를 기준으로 CoO 첨가량이 증가함에 따라 점점 round 모양에 접근함을 알 수 있다. 이것은 비직선성이 저하함을 나타낸다. 따라서 CoO 첨가량이 1.0 mol%에서 가장 우수한 비직선성이 나타날 것으로 생각할 수 있다. 그림으로부터 뚜렷한 또 하나의 특징은 2.0 mol% CoO의 바리스터가 가장 낮은 누설전류를 나타내고 있다.

그림 2는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 인가동안 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. 0.5 mol% CoO가 첨가된 바리스터는

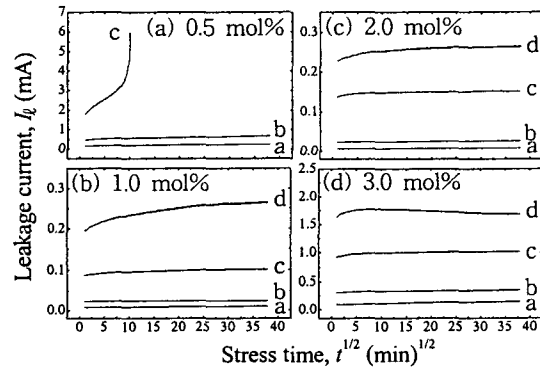


그림 2. DC 가속열화 스트레스동안 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 누설전류; a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차.

Fig. 2 The leakage current of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors during DC accelerated aging stress; a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

3차 스트레스 인가시 열폭주 현상을 나타내었다. 이는 비직선성이 비슷한 3.0 mol% 첨가시와 비교했을 때 3.0 mol%의 밀도( $\rho = 5.51 \text{ g/cm}^3$ )에 비해 0.5 mol%의 밀도( $\rho = 5.25 \text{ g/cm}^3$ )가 낮음에 기인한 것으로 그림 3의 미세구조에서 알 수 있듯이 9.17%의 다소 많은 기공을 가지는 바리스터이다. 0.5 mol%를 제외한 다른 첨가량의 바리스터는 모두 4차 스트레스동안 열폭주 없이 안정됨을 보였다. 4차 스트레스의 곡선 모양만 고려하면 시간에 따라 누설전류는 3.0 mol%의 경우 노화율 계수( $K_T$ )가  $-27.50 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 인 부크리프 현상을 나타내었으며, 2.0 mol%의 경우  $K_T$ 가  $2.31 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 로 거의 일정

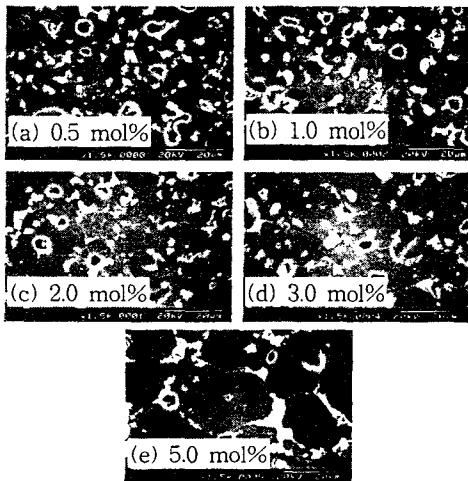


그림 3. CoO 첨가량에 따른  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 3 SEM micrographs of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistor ceramics with CoO content.

하고, 1.0 mol%의 경우  $K_T$ 가  $7.82 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 로서 증가함으로서 1.0→2.0→3.0 mol% 순으로 안정성이 증가할 것으로 예상된다. 또한 이 순서로 밀도도 높기 때문에 안정성의 증가를 뒷받침한다. 문제는 누설전류와 또 다른 인자의 영향이 어떤가 이다.

그림 4는 DC 가속열화 스트레스 전·후의 예비 항복영역에서  $E$ - $J$  특성곡선의 변화추이를 나타낸 것이다. 스트레스 전·후의 곡선간의 폭이 클수록 불안정성을 나타내는 것으로서 곡선의 폭은 1.0→2.0→3.0 mol% 순으로 커짐으로서 위에서 언급한 안정성을 예측하는 그림 2와는 정반대의 결과를 나타내었다. ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 상세한  $V$ - $I$  특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 위의 기술한 바와 같이 3.0 mol% 첨가시는  $\% \Delta I_t$ 이 작다고는 하나 4차 스트레스 후의  $I_t$ 이  $14.36 \mu\text{A}$ 로 높으며,  $\% \Delta V_{1mA}$ ,  $\% \Delta \alpha$ 이 커 안정성이 상대적으로 낮다. 반면에 CoO가 1.0 mol% 경우의 바리스터는  $\% \Delta V_{1mA}$ ,  $\% \Delta \alpha$ ,  $\% \Delta I_t$ 이 각각  $-1.93\%$ ,  $-10.48\%$ ,  $288.79\%$ 로 상대적으로 높은 안정성과 함께 DC 스트레스 후에도 비직선성 높은 것이 큰 특징이다. 또한 2.0 mol% 첨가시에는 비록  $\% \Delta \alpha$ ,  $\% \Delta I_t$ 이  $-14.35\%$ ,  $483.33\%$ 로 다소 많이 변화하였지만,  $\% \Delta V_{1mA}$ 이 적고 DC 스트레스 후의 비직선 지수가 47.39로 높은 값이며, 누설전류 또한  $0.70 \mu\text{A}$ 로 매우 낮아서 실용가능성이 높을 것으로 판단된다.

상기의 결과로부터 CoO 첨가량이 안정성에 미치는 영향은 무엇인가? 지금까지 바리스터의 안정성에 영향을 미치는 인자는 미세구조적으로는 치밀성, 전기적으로는 누설전류인데 이 두 가지 인자를 종합적으로 봤을 때 2.0 mol% CoO 첨가의 바리스터가 가장 안정성이 높아야 했다. 그러나 실험

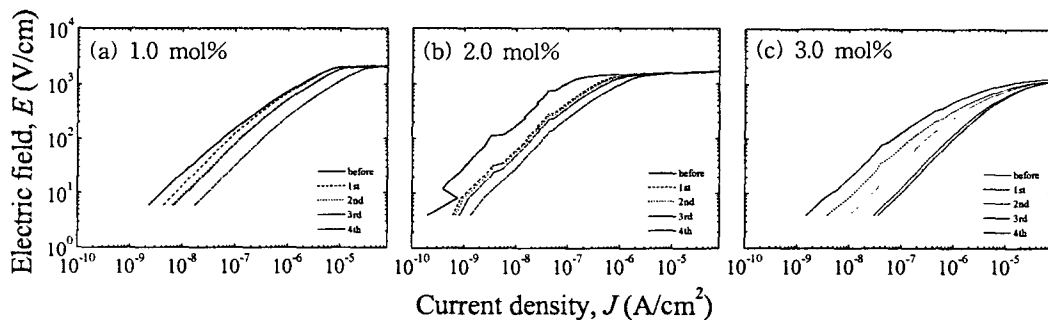


그림 4. DC 가속열화 스트레스 전·후의 CoO 첨가량에 따른  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 4.  $E$ - $J$  characteristics of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors with CoO content before and after DC accelerated aging stress.

표 1. DC 가속열화 스트레스전·후의 CoO 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터 변화.

Table 1. The variation of V-I characteristic parameters of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors with CoO content before and after DC accelerated aging stress.

CoO content (mol%)	Stress condition	$K_T$ ( $\mu A \cdot h^{-1/2}$ )	$V_{1mA}$ (V/mm)	$\% \Delta V_{1mA}$	$\alpha$	$\% \Delta \alpha$	$I_t$ ( $\mu A$ )	$\% \Delta I_t$
0.5	before		235.32	0	35.50	0	4.94	0
	1st	10.69	228.16	-3.04	27.63	-22.17	25.36	413.36
	2nd	28.58	222.90	-5.28	23.29	-34.39	39.25	694.53
	3rd	Thermal runaway						
	before		223.76	0	66.61	0	1.16	0
1.0	1st	0.39	222.96	-0.36	67.05	0.66	1.18	1.72
	2nd	0.21	222.10	-0.74	65.96	-0.98	1.72	48.28
	3rd	1.66	221.17	-1.16	63.86	-4.13	1.71	47.41
	4th	7.82	219.45	-1.93	59.63	-10.48	4.51	288.79
	2.0	before		181.92	0	55.33	0	0.12
1st		0.24	180.13	-0.98	53.38	-3.52	0.30	150.00
2nd		0.58	179.58	-1.29	52.89	-4.41	0.34	183.33
3rd		0.95	178.95	-1.63	51.76	-6.45	0.42	250.00
4th		2.31	180.37	-0.85	47.39	-14.35	0.70	483.33
3.0	before		143.44	0	30.73	0	4.76	0
	1st	8.60	138.42	-3.50	27.01	-12.11	8.66	81.93
	2nd	5.93	137.06	-4.45	25.87	-15.82	10.31	116.60
	3rd	4.90	135.72	-5.38	24.56	-20.08	13.30	179.41
	4th	-27.50	140.59	-1.98	24.80	-19.30	14.36	201.68

결과는 1.0 mol% CoO 첨가의 바리스터가 가장 안정한 것으로 나타났다. 그렇다면 제 3의 인자가 있음이 분명하다. 현재로서는 분명하지 않지만 계면상태일 것으로 추측된다. 따라서 안정성에 영향을 미치는 인자를 밀도, 누설전류, 계면상태라고 가정하면 이 세 가지 인자의 trade-off에 의해서 결정되어야 할 것으로 사료된다. CoO 첨가량이 증가하면 분명히 치밀성이 향상되나 비직선성의 저하에 따른 누설전류가 증가하여 안정성이 떨어지고, 2.0 mol%의 경우에서처럼 밀도 및 누설전류로부터 분명히 안정성이 가장 우수할 것으로 예상하였으나 결과는 1.0 mol%보다 떨어지는 것으로 보아 오히려 CoO 첨가량의 증가에 따라 계면상태 안정성의 저하로 인해 그와 같은 결과를 나타낸 것이 아닌가 생각된다. 따라서 1.0 mol% CoO 첨가량의 바리스터가 DC 가속열화 특성에 대한 저항력이 가장 높은 것은 계면상태의 안정성이 가장 높기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구는 CoO 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성을 조사하였다. 이론 밀도의 90.83%인 CoO 0.5 mol% 바리스터는 낮은 밀도와 높은 누설전류로 인해 3차 스트레스에서 열폭주 현상이 일어나는 낮은 안정성을 나타내었다. 1.0 mol% 첨가의 경우는 (0.85  $V_{1mA}/115^\circ C/24h$ ) + (0.90  $V_{1mA}/120^\circ C/24h$ ) + (0.95  $V_{1mA}/125^\circ C/24h$ ) + (0.95  $V_{1mA}/150^\circ C/24h$ )의 스트레스 하에서도  $\% \Delta V_{1mA}$ ,  $\% \Delta \alpha$ ,  $\% \Delta I_t$ 이 각각 -1.93%, -10.48%, 288.79%로 높은 안정성을 보였다. 또한 2.0 mol% CoO 첨가의 경우도  $\% \Delta \alpha$ ,  $\% \Delta I_t$ 이 다소 높긴 하지만 4차 스트레스 후에도 비직선 지수와 누설전류가 각각 47.39, 0.70  $\mu A$ 이므로 실용화 가능성이 큰 것으로 나타났다.

DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성에 미치는 인자(밀도, 누설전류, 계면상태) 가운데서 CoO 첨가량은 안정성 측면에서 상대적으로 계면상태와

연관이 큰 것으로 나타났다. 상대적으로 계면상태의 안정성이 가장 높은 것으로 추측되는 1.0 mol% CoO 첨가량의 바리스터가 비직선성, 안정성, 경제성 측면에서 가장 우수한 것으로 사료된다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1] 뉴-케라스 시리즈 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] -ノ瀬 昇, “電子セラミクス,” オーム社, pp. 90-93, 1985.
- [3] 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [4] C.-W. Nahm, “The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistors,” J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 545-553, 2001.
- [5] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ry “The Nonlinear Properties and d.c. Degradation Characteristics of ZPCCE Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, pp. 393-395, 2001.
- [6] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842-848, 1998.
- [7] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 735-744, 2000.
- [8] 남춘우, 류정선, “Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 전기적 안정성에 소결온도의 영향,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, pp. 640-646, 2001.
- [9] J. Fan and R. Freer, “The Role Played by Ag and Al Dopants in Controlling the Electrical Properties of ZnO Varistors,” J. Appl. Phys., Vol. 77, pp. 4795-4800, 1995.