

d.c. 스트레스에 높은 안정성을 갖는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹 바리스터박춘현*, 윤한수, 남춘우
동의대학교 전기공학과ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃ Based Ceramics Varistors with High Stability under d.c. stressChoon-Hyun Park*, Han-Soo Yoon, Choon-Woo Nahm
Department of Electrical Engineering, Donggeui University

Abstract - This paper is reported for the stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃ based ceramic varistors with Er₂O₃ added in the addition range 0.0 to 2.0 mol%. The varistors sintered at 1300°C exhibited abrupt positive current creep phenomena, which accompany thermal run away within short times, even under weak d.c. stress. As a result, these varistors were completely degraded. On the contrary, the stability of varistors sintered at 1350°C was far better than that of 1300°C. In particular, the varistor containing 0.5 mol% Er₂O₃ showed a excellent stability, which the variation rate of the varistor voltage, the nonlinear coefficient, and leakage current is below 1%, 2%, and 3.5%, respectively, even under more severe d.c. stress, such as (0.8V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90V_{1mA}/120°C/12h)+(0.9V_{1mA}150°C/12h). Consequently, it is estimated that the basic composition of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃ based varistor contain 0.5 mol% Er₂O₃ will be used to the fabrication of the varistors for high performance and stability in a forthcoming.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁와 같은 바리스터의 본질적인 성질인 비직선성을 유발시키는 바리스터 형성산화물과 특성개선용 산화물들을 소량으로 첨가하여 소결한 다결정 세라믹 반도체 소자이다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성을 가지고 있어서 과도 이상전압이나 뇌써지로부터 전자장치 및 전자회로 시스템을 보호하는 써지 흡수기로서 뿐만 아니라, 발, 송, 배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 파괴기의 핵심소자로 널리 응용되고 있다^{1,2)}.

오늘날 거의 모든 분야에 응용되고 있는 ZnO 바리스터는 1968년 일본의 마쯔시다 전기의 마쓰야마 등³⁾에 의해 개발되어진 Bi₂O₃가 반드시 첨가된 바리스터로서 그 후 미세구조, 전도도가, 첨가물 그리고 소결공정 등에 관한 연구가 다양하게 이루어짐으로 인해 그 특성도 우수한 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 Bi계 ZnO 바리스터는 10여 가지의 많은 첨가물을 필요로 하며, Bi₂O₃ 재료 자체가 금속 산화물로서는 825°C의 낮은 용점으로 제조공정시 휘발문제로 재현성에 문제가 따를 뿐만 아니라, 매우 활성적인 액상소결이 이루어져 전기적 특성에 불필요한 스피넬 상을 비롯한 새로운 상의 생성이 많아서 일정 부피 내에 전도경로인 입계면적의 감소가 뒤따르게 된다. 이러한 몇 가지 문제를 해결하고, 비직선성, 응답성, 안정성과 같은 여러 특성을 개선시키기 위해 최근들어 희토류 금속산화물인 Pr₆O₁₁이 첨가된 ZnO 바리스터가 연구되고 있으며, 매우 우수한 특성을 나타낸 것으로 보고되고 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리

스터에 대한 대부분의 연구는 조성물이 대개 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO로 구성된 3성분계⁷⁻⁹⁾에 한정된 것이며, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대해 연구, 보고된 것은 매우 미미한 상태이고, 특히 바리스터의 응용측면에서 가장 중요하다고 할 수 있는 안정성에 대한 연구^{6,10)}는 더욱 미미하다.

따라서 본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초 연구로서 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO 3성분계의 세라믹스에 희토류 금속 산화물인 Er₂O₃를 첨가시켜 I-V 특성 및 그 안정성에 대해 조사하여 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스가 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 기본조성물로 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO로 구성되는 원료에 Er₂O₃를 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 mol%를 조성식에 따라 0.1 mg의 오차범위까지 평량한 후, 폴리프로필렌 용기에 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아분을 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 시료를 120°C에서 건조시킨 후, 750°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 시편양만큼 마노유발로 재분쇄한 다음, 시료무게의 2 wt%의 PVA 수용액을 결합제로 첨가하여 200 mesh 체로 조립한 다음, 직경이 10 mm인 원통형 금형에 450 mg씩 넣고, 80 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 같은 조성의 분위기 분말의 도가니에 넣어 온도 상승률과 하강률을 240°C/h로 하여 1300°C 및 1350°C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결체를 1mm(±2μm) 되게 SiC 연마지로 래핑/폴리싱을 한 후, 40분동안 증류수로 초음파 세척하여 건조시켰다. 건조된 소결체 양면에 0.196 cm² 면적의 은전극을 실크스크린 기법으로 도포한 다음, 600°C에서 열처리하여 오음성 접촉이 되게 전극을 형성하였다.

2.2 I-V 측정

ZnO 바리스터를 ±0.2°C의 편차를 나타내는 항온기에 넣고, 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이스된 Current/Voltage Source Measure Unit(Keithley 237)를 사용하여, 25°C에서 펄스폭이 1 ms, 듀티 사이클이 0.5 ms인 선형 계단전압을 인가하는 방법으로 전류밀도를 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 1 mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압으로 하였으며, 누설전류(I_l)는 0.8V_{1mA}되는 전압에서의 측정하였다. 비직선 지수(α)는 α=log(J₂/J₁)/log(E₂/E₁) 관계식에서 측정하였다. 여기서 E₁, E₂는 J₁=1 mA/cm², J₂=10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

2.3 d.c. 스트레스 노화 시험

Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터에 대한 노화시험은 1차 d.c. 스트레스 0.8V_{1mA}/90°C/12h를 인가하

동시에 60초 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다. 1차 스트레스 인가완료 후, I-V 특성을 측정하였으며, 동일 바리스터에 대해 계속해서 2차 스트레스 (0.8V_{1mA}/90°C/12h) + (0.85V_{1mA}/115°C/12h)를, 3차 스트레스 (0.8V_{1mA}/90°C/12h) + (0.85V_{1mA}/115°C/12h) + (0.90V_{1mA}/120°C/12h)를, 4차 스트레스 (0.8V_{1mA}/90°C/12h) + (0.85V_{1mA}/115°C/12h) + (0.90V_{1mA}/120°C/12h) + (0.9V_{1mA}/150°C/12h)를 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 I-V 특성이 측정되었다.

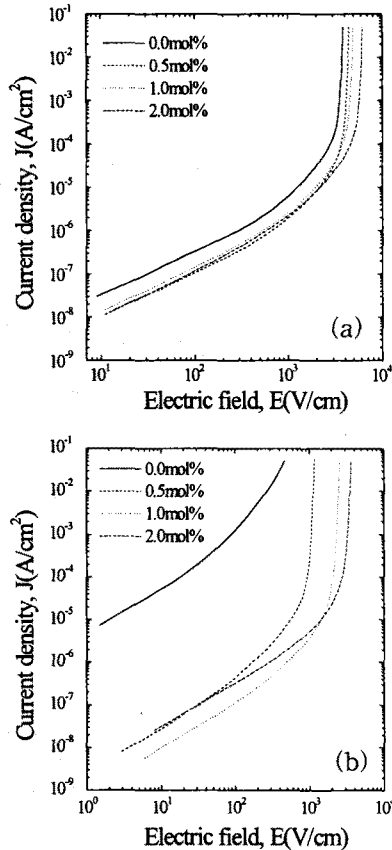


그림 1. 1300 및 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE의 I-V 특성: (a) 1300°C, (b) 1350°C
Fig. 1. I-V characteristics of ZPCE with additive content of Er₂O₃ sintered at 1300°C and 1350°C: (a) 1300°C and (b) 1350°C

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Er₂O₃ 첨가량에 따라 1300°C와 1350°C에서 각각 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 바리스터(이하 ZPCE)의 I-V 특성곡선을 나타낸 것으로 표 1에 I-V 특성 파라미터를 나타냈다. V_{1mA}은 Er₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 소결온도에 관계없이 증가하였으며, 1300°C에서 Er₂O₃가 첨가되지 않은 ZPCE의 α는 30 정도이나 Er₂O₃가 첨가된 ZPCE는 45 이상이었으며, 0.5 mol% Er₂O₃의 ZPCE가 52.8로서 가장 높았고, 그 때의 I_t은 9.75 μA였다. 1350°C에서 Er₂O₃가 첨가되지 않은 ZPCE의 α는 2 정도로서 비직선성이 매우 낮으나 Er₂O₃가 첨가된 ZPCE는 30 이상으로 Er₂O₃가 비직선성을 개선시키는 효과가 매우 큼을 알 수 있고, 1.0 mol% Er₂O₃가 첨가된 ZPCE는 36.8로서 α가 가장 높았으며, 그 때의 I_t은 5.92 μA로 가장 낮은 전류치를 나타냈다. 전반적으로 1300°C에서 소결된 ZPCE가 1350°C의 것보다 비직선성은 좋으나, 누설전류가 상대적으로 큼을 알 수 있다.

그림 2는 1300°C에서 소결된 ZPCE의 1차 스트레스 하에서의 전류 크리프현상을 나타낸 것으로 모든 소자에 전류의 급격한 포지티브 크리프에 따른 열폭주현상이 일어났으며, 표 1에 나타난 I-V 특성의 I_t이 상대적으로 큰 순서로 빨리 열폭주가 일어났다. 예외 없이 1300°C에서 소결된 ZPCE는 안정성이 대단히 나쁘다는 것을

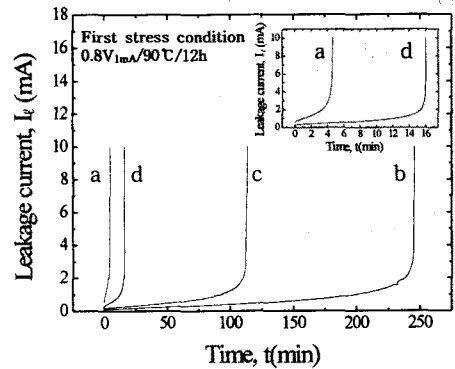


그림 2. 1300°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE의 1차 스트레스 0.8V_{1mA}/90°C/12h 인가시 전류 크리프현상: a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, d: 2.0 mol%
Fig. 2. Current creep phenomena under the first stress condition 0.8V_{1mA}/90°C/12h of ZPCE with additive content of Er₂O₃ sintered at 1300°C: a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, and d: 2.0 mol%

표 1. 1300 및 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE의 I-V 특성 파라미터
Table 1. I-V characteristic parameters of ZPCE with additive content of Er₂O₃ sintered at 1300°C and 1350°C

Sintering Temperature	Er ₂ O ₃ content (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	α	I _t (μA)
1300°C	0.0	337.43	29.66	28.23
	0.5	416.25	52.78	9.75
	1.0	457.96	45.01	15.79
	2.0	575.36	44.88	19.16
1350°C	0.0	8.85	2.08	133.79
	0.5	105.80	34.83	7.38
	1.0	231.29	36.79	5.92
	2.0	324.72	29.87	13.25

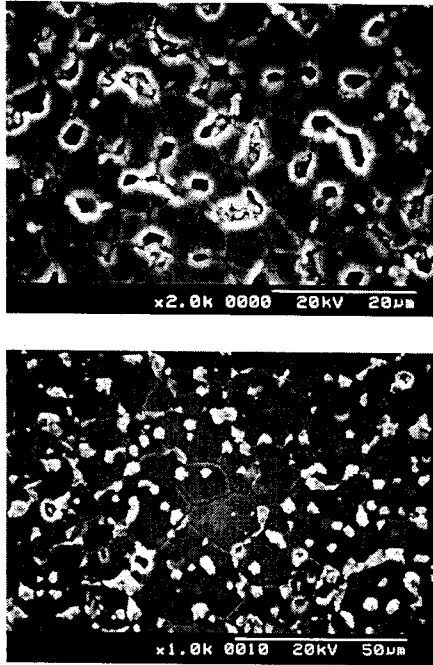


그림 3. 1300 및 1350°C에서 소결된 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCE의 미세구조; (a) 1300°C, (b) 1350°C
 Fig. 3. Microstructure of ZPCE added with 0.5 mol% Er₂O₃ sintered at 1300°C and 1350°C: (a) 1300°C and (b) 1350°C

알 수 있는데, 이것은 누설전류가 크다는 데도 그 원인 있겠으나, 그림 3에 나타낸 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCE의 SEM 미세구조에서 알 수 있듯이 기공율이 19% 정도로 기공이 많으며, Er₂O₃가 첨가된 전 시편의 밀도가 이론밀도의 84~88%에 불과해 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중됨으로서 조기에 노화가 쉽게 일어난 것으로 생각된다.

그림 4는 1350°C에서 소결된 ZPCE의 여러 스트레스 하에서의 전류 크리프현상을 나타낸 것으로 전체적으로 1300°C에서 소결된 ZPCE의 것보다 훨씬 안정성이 높다. 이것은 I₂이 낮은 것도 한 원인이 될 수 있겠지만, 그림 3의 1350°C에서 미세구조에서 알 수 있듯이 기공율이 1.6% 정도로 1300°C의 것보다 훨씬 적고, Er₂O₃가 첨가된 모든 시편의 밀도가 이론밀도의 93~98%로 치밀한 미세구조에 기인한 것으로 보여진다. 소결된 Er₂O₃가 0.0, 0.5 mol% 첨가된 ZPCE는 4차 스트레스 인가시에도 열폭주가 일어나지 않았으나 1.0 mol% 첨가된 ZPCE는 3차 스트레스에서, 2.0 mol% 첨가된 ZPCE는 2차 스트레스 인가시 열폭주가 일어났다. 이와 같이 Er₂O₃ 첨가량이 증가할수록 보다 가혹한 스트레스에 열폭주현상이 빨라지는 것은 미세구조의 기공과 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다. 스트레스 인가 완료 후에 측정된 I-V 특성곡선을 그림 5에 나타냈으며, 자세한 특성 파라미터의 변화를 표 2에 나타냈다. I-V 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 V_{1mA} 변화율(%ΔV_{1mA})은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 통상적으로 0.85V_{1mA}/85°C/1000h 스트레스 조건(marcon 사)에서 %ΔV_{1mA}≤10%로 규정하고 있다. 스트레스에 따라 바리스터 전압의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 가능한 한 %ΔV_{1mA}이 작은 것이 안정성이 좋은 바리스터라 할 수 있다. Er₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 비직선성이 대단히 낮고, 누설전류도

클 뿐만 아니라, %ΔV_{1mA}도 10% 이상으로 상당히 노화되었음을 알 수 있다. Er₂O₃가 2.0 mol% 첨가된 ZPCE는 1차 스트레스 인가시 %ΔV_{1mA}≤10%이나 2차 스트레스 인가시 열폭주현상이 일어났다. 한편 Er₂O₃가 1.0 mol% 첨가된 ZPCE는 I-V 특성이 가장 양호할 뿐만 아니라 3차 스트레스 인가후에도 %ΔV_{1mA}≤1.25%로 낮은 변화율이며, %Δα도 10% 이하이나 %ΔI₂이 높아 결국 4차 스트레스 인가시 열폭주

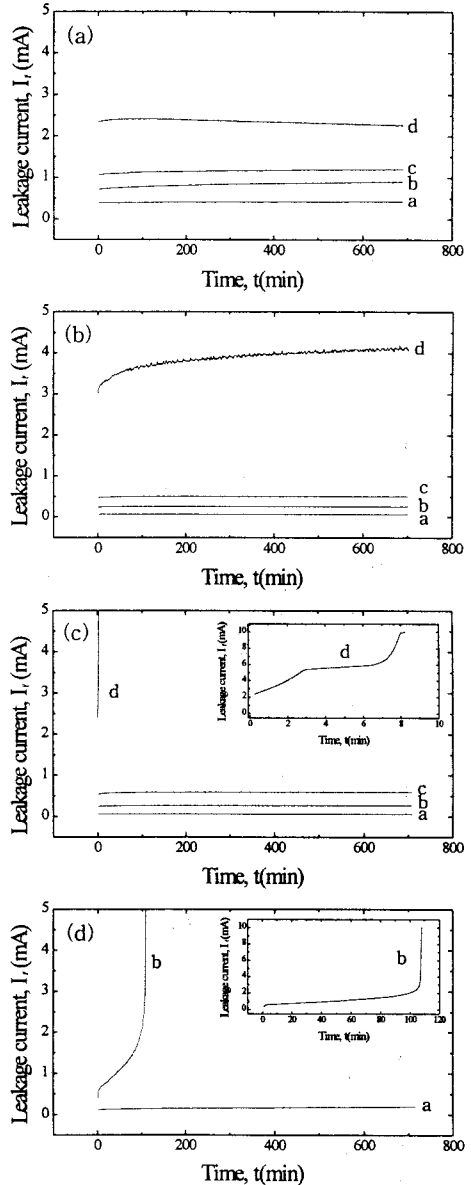


그림 4. 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE의 여러 스트레스하에서 전류 크리프현상; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%; a: 1차 스트레스, b: 2차 스트레스, c: 3차 스트레스, d: 4차 스트레스
 Fig. 4. Current creep phenomena under various stresses of ZPCE with additive content of Er₂O₃ sintered at 1350°C: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%; a: 1st stress, b: 2nd stress, c: 3rd stress, and d: 4th stress.

표 2. 1350°C에서 소결된 Er_2O_3 첨가량에 따른 ZPCE의 스트레스 인가전.후의 I-V 특성 파라미터 변화
 Table 2. Variation of I-V characteristic parameters before and after stress of ZPCE with additive content of Er_2O_3 sintered at 1350°C

Er_2O_3 content (mol%)	Stress conditions	V_{1mA} (V/mm)	$\% \Delta V_B$	α	$\% \Delta \alpha$	I_s (μA)	$\% \Delta I_s$
0.0	Before	8.85	0	2.08	0	133.79	0
	1st	7.92	-10.51	2.01	-3.37	135.56	1.32
	2nd	6.47	-26.89	1.89	-9.13	139.07	3.95
	3rd	5.76	-34.92	1.83	-12.02	140.17	4.77
	4th	5.37	-39.32	1.82	-12.50	140.60	5.09
0.5	Before	105.80	0	34.83	0	7.38	0
	1st	105.93	0.12	35.64	2.33	5.30	-28.18
	2nd	105.35	-0.43	34.64	-0.55	6.65	-9.89
	3rd	104.90	-0.85	33.82	-2.00	7.63	3.39
	4th	105.73	-0.07	29.09	-16.48	18.75	154.07
1.0	Before	231.29	0	36.79	0	5.92	0
	1st	231.78	0.21	37.72	2.53	5.39	-8.95
	2nd	229.79	-0.65	34.63	-5.87	7.80	31.76
	3rd	228.42	-1.24	33.17	-9.84	7.72	30.41
	4th				Thermal run away		
2.0	Before	324.72	0	29.87	0	13.25	0
	1st	321.87	-0.88	27.79	-6.96	14.79	11.62
	2nd				Thermal run away		

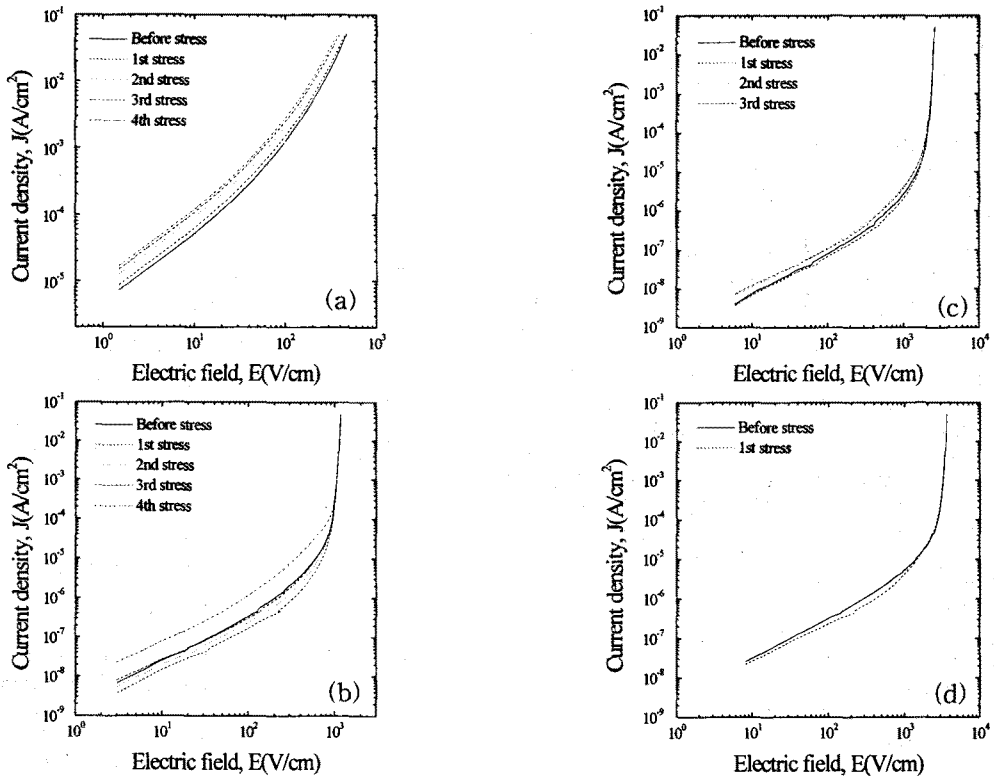


그림 5. 1350°C에서 소결된 Er_2O_3 첨가량에 따른 ZPCE의 스트레스 인가전.후의 I-V 특성: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%
 Fig. 5. I-V characteristics before and after stress of ZPCE with additive content of Er_2O_3 sintered at 1350°C: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%

현상이 초래되었다. 그러나 Er_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 ZPCE는 I-V 특성도 양호할 뿐만 아니라 3차 스트레스 인가후에도 $\% \Delta V_{1mA} \leq 1\%$, $\% \Delta a \leq 2\%$, $\% \Delta I \leq 3.5\%$ 였으며, 보다 가혹한 4차 스트레스 인가시에도 열 폭주가 아닌 포지티브 크리프현상을 나타냄으로서 안정성이 매우 우수해 응용 가능성이 높은 것으로 평가된다.

4. 결 론

Er_2O_3 가 0.5~2.0mol% 첨가된 ZnO, Pr_6O_{11} , CoO, Er_2O_3 로 구성되는 바리스터의 여러 d.c. 스트레스하에서 안정성을 조사하였다. 1300°C에서 소결된 바리스터는 시편의 밀도가 이론밀도의 84~88%에 불과해 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중됨으로써 급격히 증가하는 전류 크리프로 인해 불안정한 I-V 특성을 나타냈다. 이에 반해 1350°C에서 소결된 바리스터는 시편의 밀도가 이론밀도의 93~98%로서 1300°C의 것보다 훨씬 치밀하여 전반적으로 안정된 특성을 나타냈다. 그 중에서도 Er_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 스트레스 인가전의 비직선 지수가 35 정도로 4 성분계에서 결코 작지 않은 I-V 특성을 보여주고, 스트레스 인가후, 바리스터 전압 변화율이 1% 이하, 비직선 지수 변화율이 2% 이하, 누설전류 변화율이 3.5% 이하를 나타냄으로서 안정성이 매우 우수하여, 본 조성물을 기본으로 하는 고성능, 고안정성의 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 제조에 충분히 응용할 수 있을 것으로 평가된다.

(참 고 문 헌)

1. ニューケラスシリーズ 編集委員会, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 149~161, 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. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736~746, 1971.
4. 남춘우, 정순철, 이외천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, pp. 48~56, 1998.
5. C. W. Nahm, C. H. Park, and H. S. Yoon, "Microstructure and varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ based ceramics" J. Mat. Sci. Lett., accepted(1999. 10.).
6. C. W. Nahm, C. H. Park, and H. S. Yoon, "Highly stable nonohmic characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃" J. Mat. Sci. Lett., submitted(1999. 9.).
7. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistor," J. Appl Phys., vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
8. A. B. Alles, R. Puskas, G. Collahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
9. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxidized in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
10. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.