

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 비직선성 및 노화특성

윤한수\*, 류정선, 남춘우  
동의대학교 전기공학과

### Nonlinearity and Degradation Characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO varistors Doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Han-Soo Yoon\*, Jung-sun Ryu, Choon-Woo Nahm  
Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

**Abstract** - The nonlinearity and degradation characteristics of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated. The varistors were sintered at 1335°C in the addition range of 0.0 to 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The varistor doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited more higher nonlinearity than that without Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Most of the varistors containing 0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed nonlinear exponent more than 70 and a excellent stability, which the variation rate of the varistor voltage and the nonlinear exponent is -0.85% and -1.43%, respectively, even under 3rd d.c. stress, such as (0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h) + (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h) + (0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/12h).

Consequently, since Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors doped with 0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have an excellent stability as well as good nonlinearity, it is expected to be usefully used to develop the advanced varistors in future.

## 1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 소량의 금속산화물들을 첨가하여 일반적인 세라믹 제조공정에 의해서 만들어진 전압의존성 반도체 소자이다<sup>(1)</sup>. 이러한 바리스터는 오옴의 법칙에서 벗어난 비직선적인 전류-전압 특성을 가지므로서 각종 전자기기는 물론 전력설비를 과도이상 전압으로부터 보호하기 위해 널리 응용되고 있다<sup>(2,3)</sup>. 바리스터의 본질적인 특성은 입계에서 나타나며 이러한 활성적인 입계를 형성시키는 산화물로는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, BaO 등이 있다. 그러나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터는 바리스터의 개발 당시부터 많은 연구로 그 특성이 많이 알려져 현재에는 그것에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있지는 않다. 최근에는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터의 특성을 보다 향상시키기 위해 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>(4-6)</sup>.

따라서 본 논문에서는 높은 비직선성과 안정성을 가지는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 5성분계의 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 연구결과를 보고한다.

## 2. 실험 방법

순도가 99.9%인 출발원료를 (98.0-x) 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> + x mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0-2.0)의 조성식으로 10 μg의 오차범위까지 평량한 후, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불침하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C (4°C/min)에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 80 MPa 압력

하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승·하강율을 4°C/min으로 1335°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 40 분간 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600°C에서 10 분간 열처리하였다.

V-I 특성은 실온 (298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압 V<sub>1mA</sub>는 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로, 누설전류 I<sub>l</sub>은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 α는 α = (logJ<sub>2</sub> - logJ<sub>1</sub>) / (logE<sub>2</sub> - logE<sub>1</sub>)의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>는 J<sub>1</sub> = 1 mA/cm<sup>2</sup>, J<sub>2</sub> = 10 mA/cm<sup>2</sup>에 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의 V-I 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 각각의 d.c. 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스-0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h.

2차 스트레스-(0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h) + (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h).

3차 스트레스-(0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h) + (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h) + (0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/12h).

4차 스트레스-(0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h) + (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h) + (0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/12h) + (0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/12h).

5차 스트레스-(0.80 V<sub>1mA</sub>/90°C/12h) + (0.85 V<sub>1mA</sub>/115°C/12h) + (0.90 V<sub>1mA</sub>/120°C/12h) + (0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/12h) + (0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/12h).

1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 열폭주가 일어나지 않은 소자에 대해 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 인가하여 각각의 스트레스 후의 전기적 특성을 1차 스트레스와 동일하게 측정하였다.

바리스터 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 양면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 폴리싱한 다음, 초음파 세척하였다. 1125°C에서 10 분 동안 열적 에칭한 후, SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법<sup>(7)</sup>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 결정하였다. 세라믹스의 밀도(ρ<sub>m</sub>)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식,  $\rho = W \rho_0 / (W - W_0)$  (ρ<sub>0</sub>는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W<sub>0</sub>는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 세라믹스의 미세구조 사진이다. 그림으로부터 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정입크기는 10.86-4.26  $\mu\text{m}$ 의 범위로 감소하였으며, 밀도는 5.35-4.76  $\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위로 감소하였는데 기공의 분포정도로부터 밀도감소를 알 수 있다. 평균 결정입 크기의 감소로 인해 바리스터 전압의 증가를 가져오므로서  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 는 그레인 성장의 억제제로 작용하였음을 알 수 있다. 그림 2는  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른  $E$ - $J$  곡선을 나타낸 것으로 첨가량이 증가함에 따라 그림 1로부터도 알 수 있듯이 바리스터 전압은 각각 135.54, 301.62, 424.40, 531.72  $\text{V}/\text{mm}$ 로 증가하였으며, 비직선 지수는 각각 14.24, 70.53, 69.34, 78.05로 나타났고 누설전류는 각각 21.47, 1.92, 4.73, 2.98  $\mu\text{A}$ 로 나타났다.  $V$ - $I$  파라미터로부터  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 는 알려진 바와 같이

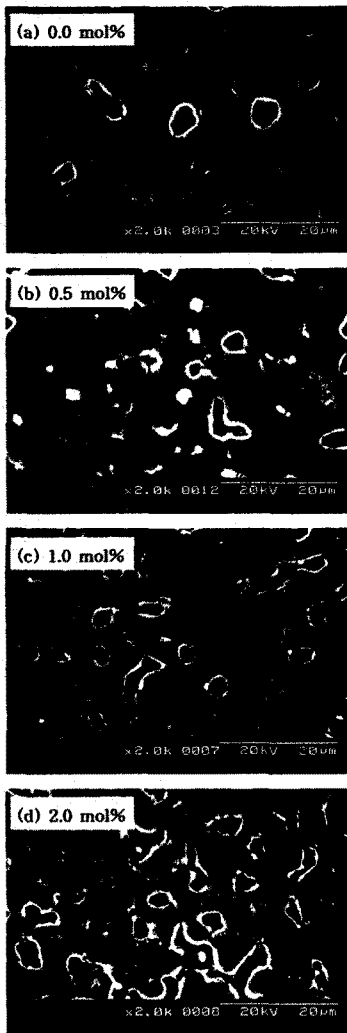


그림 1.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 미세구조  
Fig. 1. Microstructure of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content

바리스터 특성을 향상시키는 첨가제임을 알 수 있다. 특히  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 비직선지수가 78.05로 최고값을 나타냈으나 그림 1로부터 알 수 있는 치밀성 즉, 밀도와 전체적인  $V$ - $I$  파라미터를 비교해 볼 때  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 0.5 mol % 첨가된 바리스터가 2.0 mol%가 첨가된 바리스터보다 우수한 특성을 나타냈으며 실제로 나중에 언급될 노화특성에서도 가장 우수한 것으로 나타났다. 비직선 지수인  $\alpha$ 는 정의식으로부터 알 수 있듯이 전류밀도에 따라 변하는데 이러한 변화도를 그림 3에  $\alpha$ - $J$ 의 관계로 나타내었다.  $\alpha$ 는  $E$ - $J$  특성의 예비항복영역에서는  $J$ 에 따라 매우 낮게 증가하지만 knee부분에서 급격히 증가하며 항복영역에서는 증가율이 감소하면서 최고치에 도달함을 알 수 있다. 비직선성이 높은 바리스터일수록 항복영역에서 전류에 따른 비직선 지수의 증가율이 크다. 그림 4는  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터의 노화 특성시험으로 d.c. 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 0.0, 0.5 mol% 첨가된 바리스터가 5차 스트레스트까지도 열폭주가 일어나지 않았다. 그러나 0.0 mol%가 첨가된 바리스터는 그 특성이 응용하기에는 너무 낮은 비직선성이지만  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 바리스터의 안정성이 우수함을 단적으로 보여준다. 1.0, 2.0 mol%가 첨가된 바리스터는 1차에서 열폭주가 일어났으며 이는 밀도에 많은 영향을 받은 것으로 생각된다. 이것은 한정된 전류 경로 때문이며 2.0 mol%가 더 오랜시간을 견딘 것은 1.0 mol%에 비해 그 특성이 더 양호한 결과인 것으로 사료된다. 한편 그림 5는  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터의 노화에 따른  $V$ - $I$  특성 파라미터의 변화율을

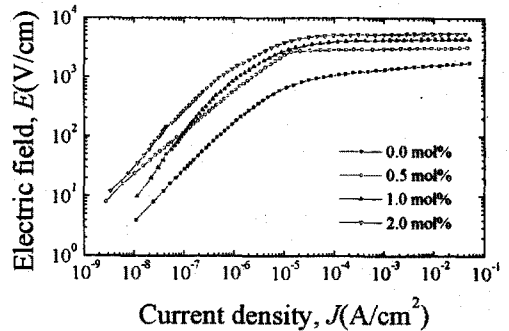


그림 2.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의  $E$ - $J$  특성  
Fig. 2.  $E$ - $J$  characteristics of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content

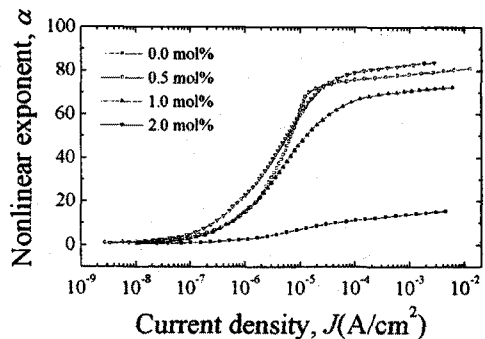


그림 3.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의  $\alpha$ - $J$  특성  
Fig. 3.  $\alpha$ - $J$  characteristics of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content

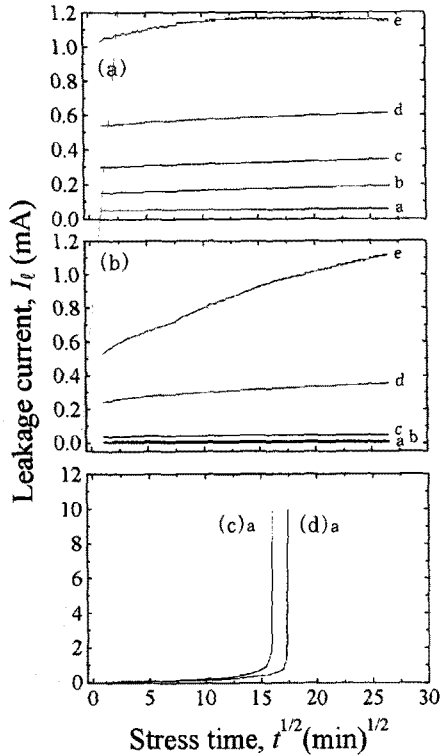


그림 4.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 여러 d.c. 스트레스동안의 누설전류. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol% (d) 2.0 mol%. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

ig. 4. Leakage current of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO varistors with  $Er_2O_3$  content during various d.c. stresses. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol% a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

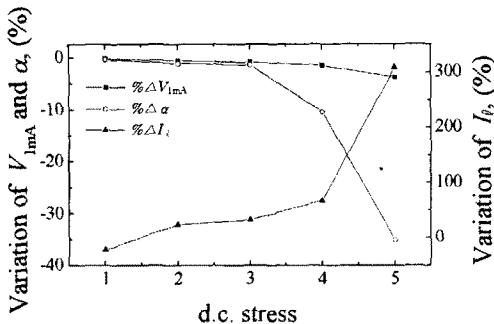


그림 5.  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 노화에 따른 V-I 특성 파라미터의 변화.

Fig. 5. Variation of V-I characteristics parameters of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO varistors doped with 0.5 mol%  $Er_2O_3$  content

나타내는 것으로 그림에서 알 수 있듯이 3차 스트레스 까지도  $\% \Delta V_{1mA}$ 이 -0.85,  $\% \Delta \alpha$ 가 -1.43으로 변화 정도가 매우 낮은 우수한 안정성을 보였다. 그러나 4차, 5차 스트레스에서는  $\% \Delta V_{1mA}$ 는 안정된 특성을 나타내었으나  $\% \Delta \alpha$  및  $\% \Delta I_l$ 은 큰 폭으로 변화하였다. 이것은 스트레스가 가혹해짐에 따라 밀도가 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 기존의  $Er_2O_3$ 가 첨가된  $Pr_6O_{11}$ 계 바리스터는 1350°C에서는 안정성이 뛰어났으나 그 이하의 소결온도에서는 쉽게 노화되었다. 따라서 본 실험에서 제작된 바리스터의 소결온도가 1335°C라는 점을 감안한다면  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 바리스터 전압이 301.62 V/mm, 비직선 지수가 70.53, 누설전류가 1.92  $\mu A$ 로 특히 비직선성이 매우 우수하고 안정성 또한 상당히 양호한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 ZnO- $Pr_6O_{11}$ -CoO- $Cr_2O_3$ - $Er_2O_3$ 로 구성되는 바리스터를 제작하여 비직선성 및 노화특성을 조사하였다.

비직선지수는  $Er_2O_3$ 가 2.0 mol% 첨가된 바리스터에서 78.05로 가장 우수한 특성을 나타냈으나, 낮은 밀도로 인해 안정성에서는 좋은 특성을 나타내지 못했다. 그러나  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 비직선지수가 70.53, 누설전류가 1.92  $\mu A$ 로 바리스터 특성도 매우 우수할뿐 아니라 안정성에서도 가혹한 3차 스트레스 후에도  $\% \Delta V_{1mA}$ 이 -0.85,  $\% \Delta \alpha$ 가 -1.43로 매우 우수한 안정성을 나타내었다. 그리고 기존의  $Pr_6O_{11}$ 계 바리스터가 우수한 안정성을 나타낸 것이 모두 1350°C인 것을 생각한다면 1335°C에서 소결된  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 향후 계속적인 연구로 경제성 측면에서 볼 때 응용가능성이 충분할 것으로 판단된다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] M. Matsuoka, "Nonlinear Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736-746, 1971.
- [2] 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學苑社, pp. 109-203, 1990.
- [3] 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号, 1993.
- [4] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and Varistor Properties of ZnO- $Pr_6O_{11}$ -CoO- $Nd_2O_3$  Based Ceramics," J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [5] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO- $Pr_6O_{11}$ -CoO- $Dy_2O_3$  Based Varistors," J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [6] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with  $Y_2O_3$ ," J. Mat. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.
- [7] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 97-12, pp. 109-111, Feb. 1972.