

## ZPCCE계 바리스터의 전기적 성질에 소결온도가 미치는 영향

### Influence of Sintering Temperature and Electrical Properties on ZPCCE Based Varistors

류 정 선\*, 윤 한 수, 남 춘 우  
Jung-Sun Ryu\*, Han-Soo Yoon, Choon-Woo Nahm

#### Abstract

The electrical properties of ZPCCE ( $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ) based varistors were investigated with sintering temperature in range of 1335 to 1350°C for 1h. As the sintering temperature increases, the nonlinear exponent decreased, but was high beyond 40 except for 1.0 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Among all ZPCCE varistors, the varistor having the highest nonlinear exponent was obtained by sintering at 1335°C, containing 2.0 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and then the nonlinear exponent was 78.05, and the varistors with 0.5 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  exhibited the lowest leakage current of 1.92  $\mu\text{A}$ .

**Keywords (중요용어)** : ZPCCE ( $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류).

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 전압에 따라 저항이 급변하는 전압 의존성 저항체로서 주성분 ZnO에 여러 가지 금속 산화물을 첨가하여 소결한 다결정 세라믹 반도체 소자이다. 세라믹의 입계 영역에 나타나는 전위 장벽으로 인해 비직선적인 전류-전압 특성을 나타낸다. 이와 같은 비직선성 때문에 ZnO 바리스터는 약 전분야에서는 정보통신기기, 제어기기, 자동차 일렉트로닉스 등의 각종 전자기기 분야의 반도체 소자를 유도 뇌서지, 개폐서지, 유도성 부하 서지 등의 각종 과도 이상 전압으로부터 보호하는 서지 흡수 소자로 널리 사용되고 있다. 또한 그것은 발·변·송·배전설비 등의 전력설비를 낙뢰로부터 보호하는 피뢰기의 가장 중요한 요소로서도 광범위하게 응용되고 있다.<sup>1,2)</sup> ZnO 바리스터의 전기적 성질은 입계와 관련된 미세구조와 밀접하게 연관되어 있기 때문에, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등으로 미세구조를

조절함으로써 바리스터의 전기적 성질을 변화시킬 수 있다. 최근에는 보다 향상된 성능과 안정성을 개선시키기 위해 비직선성의 유발 성분인  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 이 첨가된 ZnO 바리스터가 매우 활발하게 연구되고 있다.<sup>3-6)</sup>

본 연구에서는 소결온도가 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ZPCCE)계 바리스터의 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하여 향후 우수한 바리스터를 개발하는데 활용하고자 한다.

#### 2. 실험

순도가 99.9%의 출발원료를 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ZPCCE)의 조성식에 따라 0.1 mg의 오차 범위까지 평량한 다음, 아세톤을 분산매로 폴리프로필렌병을 이용하여 24시간 불밀하였다. 120°C에서 12시간 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 800  $\text{kg/cm}^2$  압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm 가 되게 성형하여 1335°C, 1340°C, 1345°C, 1350°C에서 각각 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 은전극을 실크스크린 기법으로 직

\* 동의대학교 전기공학과  
(부산시 가야동 동의대학교,  
Fax: 051-890-1664  
E-mail: cwnahm@hyomin.dongueui.ac.kr)

경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리 하였다.

$I$ - $V$  측정은 Current/Voltage SMU (Keithley 237) 를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 1 mA/cm<sup>2</sup>에서, 누설전류 ( $I_s$ )는 0.80  $V_{1mA}$ 에서 전류로 정의되었으며, 비직선지수 ( $\alpha$ )는  $\alpha = 1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 로 계산되었다. 여기서  $V_{1mA}$  와  $V_{10mA}$ 는 1 mA/cm<sup>2</sup>와 10 mA/cm<sup>2</sup>에 각각 대응되는 전압이다.

미세구조는 1100°C에서 30분간 열적 에칭하여 SEM으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 1335°C에서 1350°C까지 1시간 소결된 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCE 바리스터의 미세구조 사진이다. ZnO 결정립과 입간상 외에는 다른 상이 존재하지 않는 단순한 미세조직을 나타내었다. 평균 결정립의 크기는 소결온도가 증가할수록 증가하였으나 각각의 소결온도에서는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소함을 직관적으로 확인할 수 있다.

그림 2는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량과 소결온도에 따른 ZPCCE 바리스터의 밀도변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 증가하였으며, 2.0 mol% 첨가시에 밀도의 증가율이 가장 컸다. 소결밀도에 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 미치는 영향은 소결온도에 따라 다르게 나타났으며, 1335°C까지는 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 감소하였으나 1340°C 이상에서는 소결온도가 증가함에 따라서 2.0 mol% 첨가된 바리스터의 밀도가 다른 바리스터 보다 크며, 1350°C에서는 이론밀도의 99.3%로 가장 높은 밀도를 나타내었다. 그러나 보다 많은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 오히려 치밀성을 크게 저하시켰다. 대체로 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mol% 첨가되었을 때 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다.

그림 3은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량과 소결온도에 따른 바리스터 ( $V_{1mA}$ ) 전압변화를 나타낸 것이다. 바리스터 전압은 첨가량에 따라 소결온도에 관계없이 증가하였다. 이것은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기의 감소에 따른 결과로 해석된다. 그리고, 소결온도가 증가할수록 바리스터 전압이 거의 선형적으로 감소하는 것은 결정립 크기의 증가에 기인한 것이다.

그림 4는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량과 소결온도에 따른 비직선지수 ( $\alpha$ ) 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가

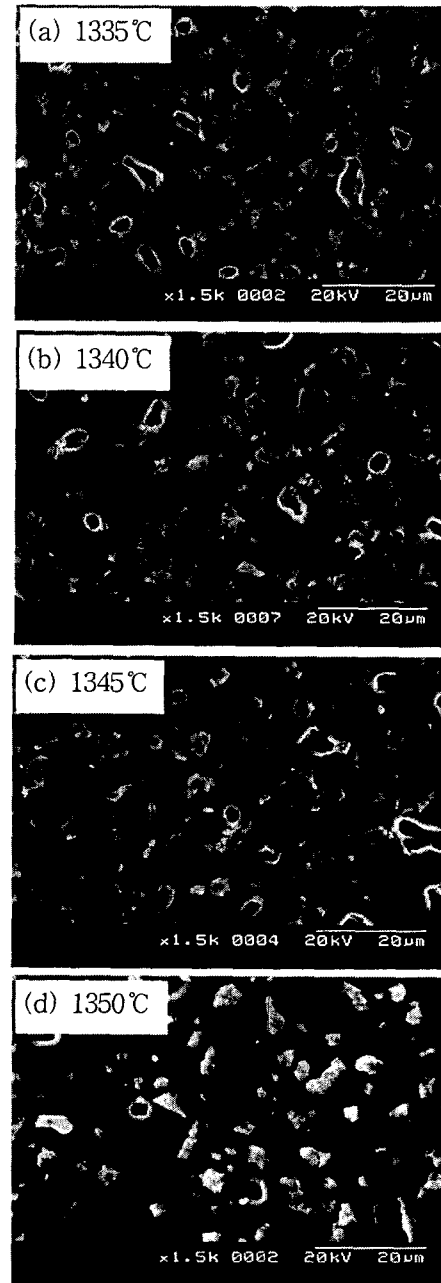


그림 1. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCE 바리스터 세라믹스의 소결온도에 따른 미세구조.

Fig. 1. Micrographs of ZPCCE varistor ceramics containing 0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with sintering temperature.

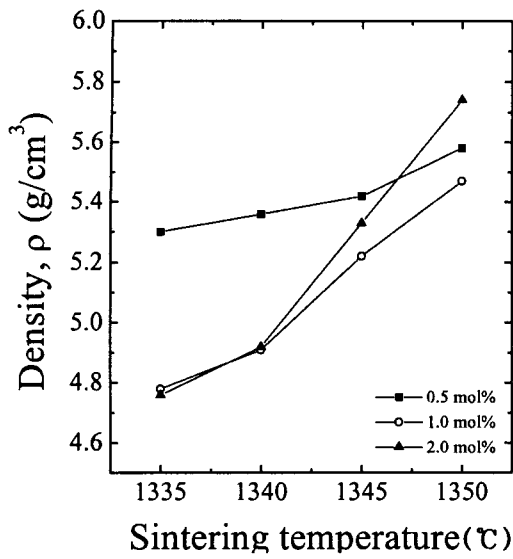


그림 2. ZPCCE 바리스터의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량과 소결 온도에 따른 밀도변화.

Fig 2. Density of ZPCCE varistors as a function of sintering temperature with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content.

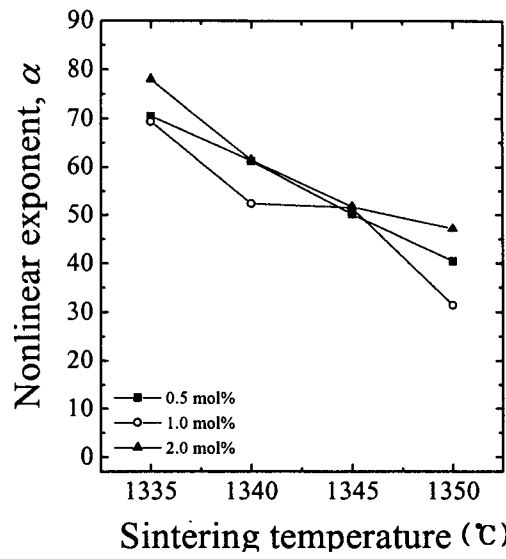


그림 4. ZPCCE 바리스터의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량과 소결 온도에 따른 비직선 지수 변화.

Fig 4. Nonlinear exponent of ZPCCE varistors as a function of sintering temperature with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content.

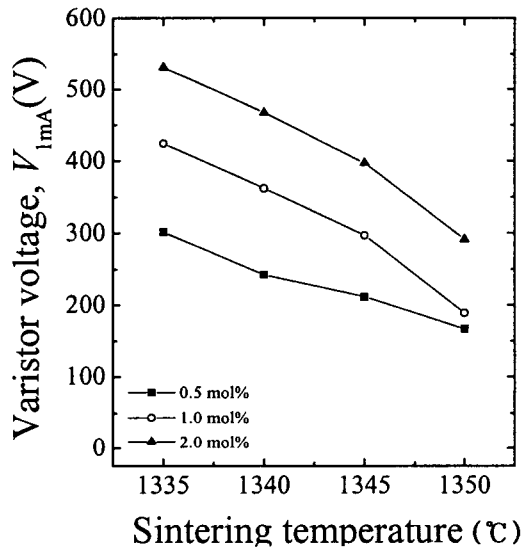


그림 3. ZPCCE 바리스터의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량과 소결 온도에 따른 바리스터 전압 변화.

Fig 3. Varistor voltage of ZPCCE varistors as a function of sintering temperature with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content.

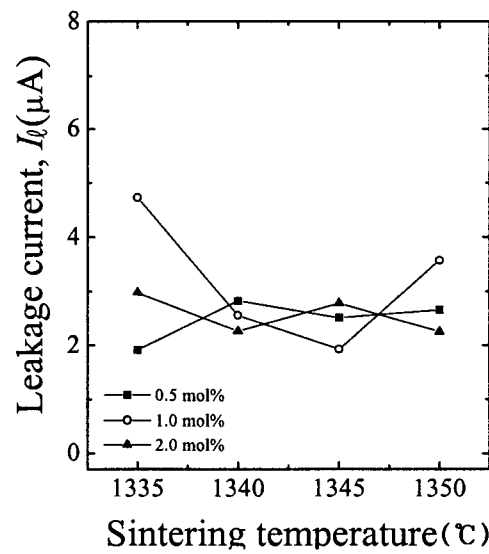


그림 5. ZPCCE 바리스터의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량과 소결 온도에 따른 누설전류 변화.

Fig 5. Leakage current of ZPCCE varistors as a function of sintering temperature with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content.

함에 따라  $\alpha$ 는 감소하였으며, 1335°C에서 소결된 바리스터는 첨가량에 관계없이 대략 70 이상으로 다른 소결온도에서 보다 높은 것으로 나타났다. 특히 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 78.05로 가장 높은  $\alpha$ 를 나타내었다. 그리고 모든 소결온도에 대해 첨가량이 증가함에 따라  $\alpha$ 는 1.0 mol%에서 최소가 되고, 2.0 mol%에서 최대가 되는 특성을 보였다. 그러나 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우, 1350°C에서 소결된 바리스터를 제외하고는 밀도가 0.5 mol% 첨가의 경우보다 상대적으로 낮아서 응용시에 고려되어야 할 문제점으로 나타났다. 그렇다면 2.0 mol%와 비슷한 비직선 지수를 가지는 0.5 mol% 첨가된 바리스터가 상대적으로 밀도가 높기 때문에 보다 우수한 바리스터로 판단된다.

그림 5는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 소결온도에 따른 누설전류 ( $I_t$ ) 변화를 나타낸 것이다.  $I_t$ 은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 및 소결온도에 관계없이 근사적으로 2~5  $\mu$ A 범위였다. 특히  $\alpha$ 가 큰 0.5 mol%와 2.0 mol% 첨가의 경우, 2~3  $\mu$ A 낮은 값을 나타내었다. 자세한  $I$ - $V$  파라미터는 표 1에 나타내었다.

표 1 ZPCCE 바리스터의  $I$ - $V$  특성 파라미터  
Table 1  $I$ - $V$  characteristic parameters of ZPCCE based varistors

Sintering temperature (°C)	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (mol%)	$V_{1mA}$ (V/mm)	$\alpha$	$I_t$ ( $\mu$ A)
1335	0.0	135.54	14.24	21.47
	0.5	301.62	70.53	1.92
	1.0	424.40	69.34	4.73
	2.0	531.72	78.05	2.98
1340	0.5	242.41	61.23	2.82
	1.0	362.21	52.37	2.56
	2.0	467.42	61.44	2.26
1345	0.5	211.47	50.18	2.51
	1.0	296.79	51.50	1.93
	2.0	396.81	51.73	2.78
1350	0.0	39.44	4.54	87.91
	0.5	166.84	40.50	2.66
	1.0	189.00	31.39	3.57
	2.0	291.35	47.15	2.25
	4.0	631.10	50.34	1.18

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ZPCCE 바리스터의 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량

별 소결온도가 바리스터의 미세구조 및 비직선성에 미치는 영향을 조사한 것이다. 소결온도가 증가함에 따라서 소결밀도가 증가하는 것은 일반적인 결과였지만 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 밀도의 증가율은 소결온도 증가에 따라 증가하였다. 특히 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 이론밀도의 99.3%로 대단히 높은 치밀성을 보였다. 비직선 지수는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 1335°C에서 소결된 바리스터는 첨가량에 관계없이 70에 가까운 높은 비직선 지수를 나타내었으며, 특히 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 2.0 mol% 첨가시 78.05로 가장 높은 값을 나타내었다. 소결온도가 누설전류에 미치는 영향은 바리스터 전압이나 비직선 지수와 같이 어떤 뚜렷한 변화 경향을 나타내지 않았으며, 가장 낮은 누설전류는 1.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 1335°C에서 소결된 바리스터에서 1.92  $\mu$ A로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력 공학공동연구소 주관으로 수행되었음. (과제번호 : 99 -016)

#### 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. 109-203, 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]. A. B. Alles and V. 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., Vol 70, pp. 6883-6890, 1991.
- [4]. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, “Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379-2384, 1996.
- [5]. C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly stable nonohmic characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, 725-727, 2000.
- [6]. C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Microstructure, Electrical Properties, Degradation behavior of Praseodymium-Based Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.” J. Mat. Sci., Vol. 35, 3037-3042, 2000.