한국전기전자재료학회
'00 영호남 학술대회논문집

# ZPCE계 바리스터의 전기적 성질 및 안정성

# Electrical Properties and Stability of ZPCE Based Varistors

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

**Abstract**

The electrical properties and stability of ZPCE varistors consisted of $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Er_2O_3$ ceramics were investigated. $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Er_2O_3$ based ceramics were sintered at 1300℃ and 1350℃, respectively, without and with 0.5 mol% $Er_2O_3$. The varistors sintered at 1300℃ exhibited a better nonlinearity than that 1350℃. The varistors with $Er_2O_3$ of 0.5 mol% exhibited a high nonlinear exponent of 52.8. However, they easily degraded due to the low density below 85% of TD. On the other hand, the varistors sintered at 1350℃ without $Er_2O_3$ exhibited an extremely poor nonlinearity, but the varistors with $Er_2O_3$ of 0.5 mol% exhibited a relatively good nonlinearity, which the nonlinear exponent is 34.8 and the leakage current is 7.4 $\mu$A. Morever, they exhibited a very high stability, which the variation rate of varistor voltage, nonlinear exponent, and leakage current are -0.9%, -2.9%, and +2.7%, respectively, under the third stress (0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h)+(0.85 $V_{1mA}$/115℃/12h)+(0.90 $V_{1mA}$/120℃/12h). Consequently, it was estimated that $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Er_2O_3$ ceramics will be usefully applied to develop the advanced $Pr_6O_{11}$-based ZnO varistors.

**Key Words(중요용어)** : ZPCE ($ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Er_2O_3$), Varistor voltage ( 바리스터 전압), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류), Stability (안정성).

## 1. 서 론

우리 일상생활에 있어서 뇌는 예나 지금이나 시대에 관계없이 무서운 존재임에 틀림없다. 뇌는 단지 전기의 방전현상에 불과하다는 것을 B. Franklin이 인류에게 고한 것도 250년 가까이 되었다. 자연현상에 의한 뇌는 직격 뇌써지 또는 유도 뇌써지로서 오늘날 전력 및 통신설비에도 가공할 존재이다. 그리고 전력수요의 증대에 따라 설비의 신설, 고압화가 진행되면서 전력계통의 개폐작용에 의한 개폐써지도 전원선이나 통신선을 따라 침입하여 전자기기, 제어기기, 정보통신기기에 뇌해를 끼친다. 근년에 들어 기상이변으로 인한 낙뢰의 발생빈도가 증가하고, 각종 기기의 전자회로가 반도체화 및 소형화됨에 따라 써지에 대한 절연내력의 저하로 기기의 오동작 현상이 빈번히 발생하고 있다. 써지대책의 강력한 수단인 써지 흡수기 및 전력용 피뢰기의 고성능화 및 신뢰성 확보가 그 어느 때보다 크게 요구되며, 특히 피뢰기의 핵심소자인 ZnO 바리스터가 그 역할의 키를 가지고 있다.

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 바리스터 형성산화물인 $Bi_2O_3$이나 $Pr_6O_{11}$를 반드시 첨가시키고, 그리고 여러 가지 특성개선용 산화물을 소량 첨가해서 소결된 비직선적인 전류-전압 특성을 나타내는 세라믹 반도체 저항소자이다. 기존의 상용 ZnO 바리스터의 대부분은 $Bi_2O_3$첨가된 것으로 30년 가까이 폭 넓게 응용되고 있다[1,2]. 1990년대 들어 $Bi_2O_3$의 물성에서 비롯된 문제점을 개선 시키기 위해 $Bi_2O_3$를 $Pr_6O_{11}$로 대체시킨 $Pr_6O_{11}$계 ZnO 바리스터가

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산 24 번지,
Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664
E-mail : cwnahm@hyomin.dongeui.ac.kr)

간헐적으로 연구보고되었으며[3-5], 최근들어 매우 활발히 연구되어, 우수한 특성을 가지는 바리스터의 등장을 예고하고 있다[6-10].

따라서 본 연구에서는 ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO (ZPC)에 $Er_2O_3$를 첨가시킨 ZPCE 바리스터의 전기적 성질 및 안정성을 조사한 결과, 응용 가능성 매우 큼을 확인하여 그 결과를 보고하고자 한다.

## 2. 실 험

98.5 mol% ZnO, 0.5mol% $Pr_6O_{11}$, 1.0mol% CoO, 0.0~0.5 mol% $Er_2O_3$를 조성식에 평량한 후, 폴리프로필렌 용기에 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아볼을 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 폴리프로필렌 용기에 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아볼을 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 침전된 시료를 120℃에서 건조시킨 후, 750℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 시편양 만큼 마노유발/유봉으로 재분쇄한 다음, 시료무게의 2 wt%의 PVA 수용액을 결합재로 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 각각 240℃/h로 하여 1300℃ 및 1350℃에서 각각 1시간동안 소결하였다. 소결체를 1.0 mm되게 래핑과 폴리싱을 한 후, 40분동안 증류수로 초음파 세척하여 건조시켰다. 건조된 소결체 양면에 0.196 $cm^2$ 면적의 은전극을 실크스크린 기법으로 도포한 다음, 600℃에서 열처리하여 오옴성 접촉이 되게 전극을 형성하였다.

I-V 특성은 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이스된

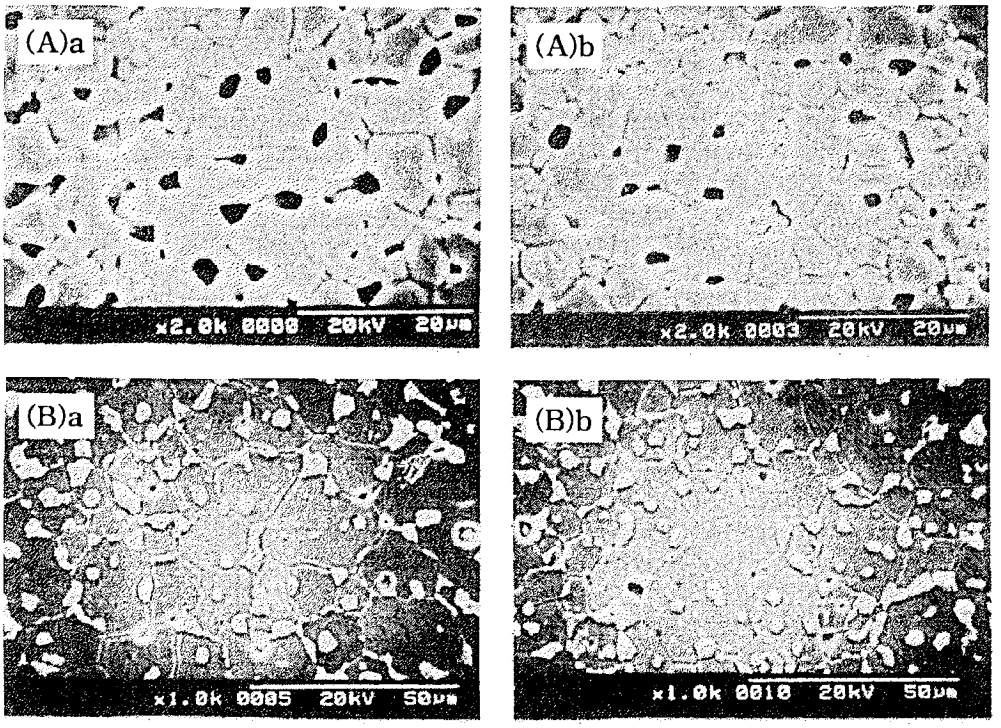


그림 1. 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 세라믹스의 미세구조. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: ZPC, and b: ZPCE.

Fig. 1. SEM microstructure of ZPC and ZPCE ceramics sintered at 1300℃ and 1350℃. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: ZPC, and b: ZPCE.

current/voltage source measure unit (Keithley 237)를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm$^2$까지 측정하였다. 바리스터 전압 ($V_{1mA}$)은 1 mA/cm$^2$의 전류가 흐를 때의 전압으로 하였으며, 누설전류 ($I_\ell$)는 0.80 $V_{1mA}$에서의 측정하였다. 비직선 지수 ($\alpha$)는 $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$의 관계식에서 측정하였다. 여기서 $E_1$, $E_2$는 $J_1$ = 1mA/cm$^2$, $J_2$ = 10mA/cm$^2$ 에 대응되는 전계이다.

C-V 특성은 LCR meter (QuadTech 7600)와 dc power supply (Keithley 617)를 사용하여 전압을 100 V까지 인가하면서 1kHz/1$V_{rms}$ 신호로 C를 측정하였다. ZnO 결정립의 도너농도 ($N_d$)와 입계에서의 장벽높이 ( $\phi_b$)는 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\varepsilon N_d$와 같은 관계식[11]으로 구하였다. 여기서 $C_b$는 입계의 단위 면적당 정전용량, $C_{bo}$는 입계당 인가전압 $V_{gb}$ = 0V 일 때 $C_b$, q는 전자의 전하량, $\varepsilon$은 ZnO의 유전율 ($8.5\varepsilon_0$)이다. 입계에서의 계면상태밀도 ($N_t$)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 $N_t = (2\varepsilon\phi_b N_d)^{1/2}$와 같은 관계식[11]으로 구하였다. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭 (t)은 $N_d \cdot t = N_t$ 관계식[12]을 이용하여 구하였다.

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

1차 스트레스-0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h

2차 스트레스-(0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h)+(0.85 $V_{1mA}$/115℃/12h).

3차 스트레스-(0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h)+(0.85 $V_{1mA}$/115℃/12h)+(0.90 $V_{1mA}$/120℃/12h).

4차 스트레스-(0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h)+(0.85 $V_{1mA}$/115℃/12h)+(0.90 $V_{1mA}$/120℃/12h)+(0.95 $V_{1mA}$/150℃/12h).

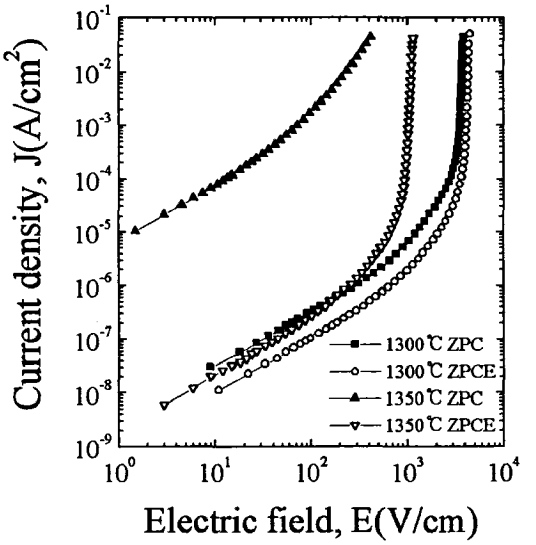


그림 2. 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 바리스터의 J-E 특성.

Fig. 2. J-E characteristics of ZPC and ZPCE varistors sintered at 1300℃ and 1350℃.

1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. ZPC

표 1. ZPC 및 ZPCE 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of ZPC and ZPCE varistors

| Sintering Temperature | Samples | $V_{1mA}$ (V/mm) | $\alpha$ | $I_\ell$ ($\mu$A) |
|---|---|---|---|---|
| 1300℃ | ZPC | 337.4 | 29.7 | 28.2 |
| | ZPCE | 416.3 | 52.8 | 9.8 |
| 1350℃ | ZPC | 8.9 | 2.1 | 133.8 |
| | ZPCE | 105.8 | 34.8 | 7.4 |

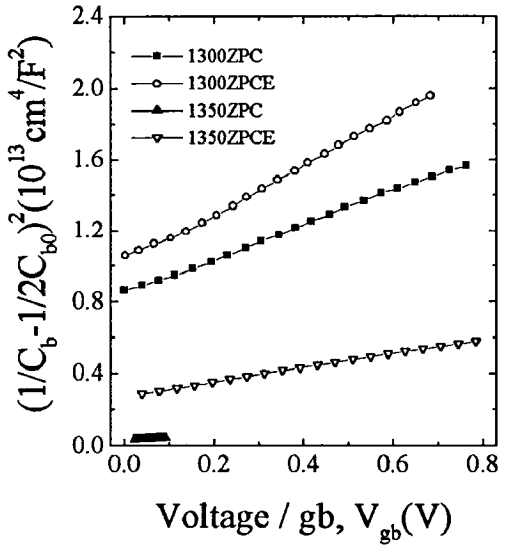


그림 3. 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 바리스터의 C-V 특성.

Fig. 3. C-V characteristics of ZPC and ZPCE varistors sintered at 1300℃ and 1350℃.

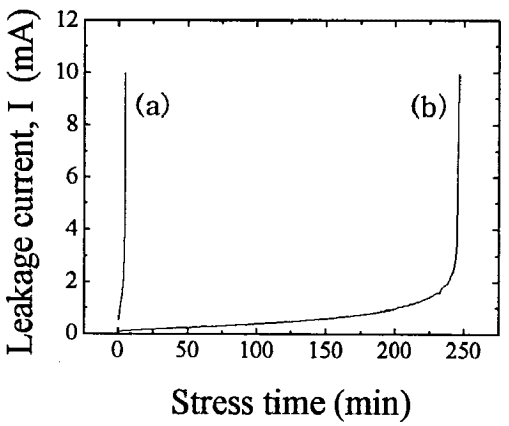


그림 4. 1300℃에서 소결된 (a) ZPC 및 (b) ZPCE 바리스터의 1차 d.c. 스트레스동안 누설전류.

Fig. 4. Leakage current of (a) ZPC and (b) ZPCE varistors sintered at 1350℃ during the first d.c. stress.

및 ZPCE 세라믹스의 결정립 크기는 1300℃에서 소결된 경우, 각각 7.4, 7.0 $\mu$m, 1350℃에서 소결된 경우, 각각 18.4, 15.7 $\mu$m로 $Er_2O_3$ 첨가시 소결온도에 관계없이 감소하였으며, 온도증가시 $Er_2O_3$ 첨가에 관계없이 증가하였다. 밀도는 1300℃의 경우 ZPC, ZPCE 세라믹스는 각각 4.91, 4.87 g/cm$^3$로 이론밀도의 85%에도 미치지 못하는 낮은 소결성을 나타내었다. 반면에 1350℃의 경우 ZPC, ZPCE 세라믹스의 밀도는 각각 5.62, 5.69 g/cm$^3$로 이론밀도의 97~98%인 높은 소결성을 나타내었다. 세라믹스의

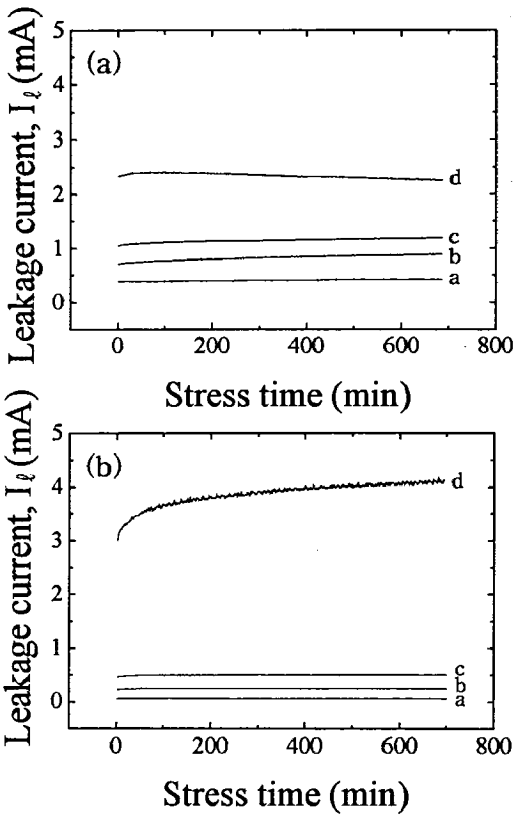


그림 5. 1350℃에서 소결된 (a) ZPC 및 (b) ZPCE 바리스터의 여러 d.c. 스트레스동안 누설전류. a: the first, b: the second, c: the third, d: the fourth.

Fig. 5. Leakage current of (a) ZPC and (b) ZPCE varistors sintered at 1350℃ during various d.c. stresses. a: the first, b: the second, c: the third, and d: the fourth.

밀도는 누설전류와 더불어 안정성에 크게 영향을 미치는 것으로서 나중에 자세히 언급할 것이다.

그림 2는 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 바리스터의 J-E 특성곡선을 나타낸 것으로 자세한 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 바리스터 전압은 ZPCE 바리스터가 ZPC 바리스터보다 높았다. 이것은 $Er_2O_3$ 첨가시 평균 결정립 크기의 감소로 인한 입계 수의 증가에 따른 결과이다. 1300℃에서 소결된 ZPC 바리스터는 3성분계로서도 비직선 지수가 36.0, 누설전류가 다소 높은 28.2 $\mu$A로 비교적 양호한 특성을 나타내었지만, ZPCE 바리스터는 비직선 지수가 52.8, 누설전류가 9.8 $\mu$A로 비직선성이 크게 개선되었다. 1350℃에서 소결된 경우에는 비직선 지수가 2.1, 누설전류가 133.8 $\mu$A로 아주 나쁜 비직선성을 나타내었지만 ZPCE 바리스터는 비직선 지수가 34.8, 누설전류는 7.4 $\mu$A로 역시 비직성이 크게 개선됨으로서 $Er_2O_3$가 비직선성을 개선시키는 첨가제임을 알 수 있다.
이와 같이 $Er_2O_3$ 첨가됨으로서 비직선성이 개선되는 주된 이유는 장벽높이의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 3는 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZPC 및 ZPCE 바리스터의 C-V 특성곡선을 나타낸 것으로 자세한 C-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 도너농도 ($N_d$)와 계면상태밀도 ($N_t$)는 소결온도에 관계없이 $Er_2O_3$가 첨가되면 감소하는 것으로 나타났다. 장벽높이 ( $\phi_b$)는 1300℃에서 소결된 경우 ZPC 바리스터가 ZPCE 바리스터보다, 1350℃에 ZPCE 바리스터가 ZPC 바리스터보다 높았다. 장벽높이 $\phi_b \propto N_t^2/N_d$ 관계가 있으므로 $N_t$와 $N_d$의 증·감에 의해서 결정된다. 공핍층 폭 (t)은 $Er_2O_3$가 첨가되면 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 도너농도 감소에 의한 것으로 해석된다.

그림 4는 1300℃ 소결된 바리스터의 d.c. 스트레스 인가동안 누설전류의 변화를 나타낸 것으로 1차 스트레스에서 모두 열폭주 (thermal runaway)현상을 나타내었다. 이것은 누설전류가 크다는 데도 그 원인이 있겠으나, 그림 1에 나타낸 SEM 미세구조에서 알 수 있듯이 기공율이 18% 이상으로 기공이 많아서 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중됨으로서 전류밀도 증가에 따른 결과로 조기에 노화가 쉽게 일어난 것으로 생각된다. 1350℃에서 소결된 바리스터의 d.c. 스트레스 인가동안 누설전류의 변화를 그림 5에 나타내었다. 1300℃의 경우와는 달리 매우 안정성이 우수함을 알 수 있다. 스트레스 후의 자세한 특성 파리미터의 변화를 표 2에 나타냈다. I-V 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 $V_{1mA}$ 변화율 ($\%\Delta V_{1mA}$)은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 통상적으로 0.85 $V_{1mA}$/85℃/1000h 스트레스 조건에서 $\%\Delta V_{1mA} \leq 10\%$로 규정하고 있다. 스트레스에 따라 바리스터 전압의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 가능한 한 $\%\Delta V_{1mA}$이 작은 것이 바람직하다. ZPC 바리스터는 누설전류가 매우 높음에도 불구하고 4차 스트레스에서도 열폭주 현상이 일어나기는 커녕 부크리프 현상을 나타내는 것은 유사 오옴성과 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다. 한편 1350℃에서 소결된 ZPCE 바리스터는 밀도도 높고, I-V특성도 양호

표 2. ZPC 및 ZPCE 바리스터의 여러 d.c. 스트레스전·후의 I-V 특성 파라미터 변화

Table 2. Variation of I-V characteristic parameters before and after various d.c. stresses of ZPC and ZPCE varistors sintered at 1350℃

| Samples | Stress conditions | $V_{1mA}$ (V/mm) | $\%\Delta V_{1mA}$ | $\alpha$ | $\%\Delta\alpha$ | $I_\ell$ ($\mu$A) | $\%\Delta I_\ell$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZPC | Before | 8.9 | 0 | 2.1 | 0 | 133.8 | 0 |
| | 1st | 7.9 | -11.2 | 2.0 | -4.8 | 135.6 | 1.3 |
| | 2nd | 6.5 | -27.0 | 1.9 | -9.5 | 139.1 | 4.0 |
| | 3rd | 5.8 | -34.8 | 1.8 | -14.3 | 140.2 | 4.8 |
| | 4th | 5.4 | -39.3 | 1.8 | -14.3 | 140.6 | 5.1 |
| ZPCE | Before | 105.8 | 0 | 34.8 | 0 | 7.4 | 0 |
| | 1st | 105.9 | 0.1 | 35.6 | 2.3 | 5.3 | -28.4 |
| | 2nd | 105.4 | -0.4 | 34.6 | -0.6 | 6.7 | -9.5 |
| | 3rd | 104.9 | -0.9 | 33.8 | -2.9 | 7.6 | 2.7 |
| | 4th | 105.7 | -0.1 | 29.1 | -16.4 | 18.8 | 154.1 |

할 뿐만 아니라 3차 스트레스 인가후에도 $\%\triangle V_{1mA}$ = -0.9%, $\%\triangle\alpha$ = -2.9%, $\%\triangle I_t$ = +2.7%였으며, 보다 가혹한 4차 스트레스 인가시에도 열폭주가 아닌 포지티브 크리프현상을 나타냄으로서 안정성이 매우 우수해 응용 가능성이 높은 것으로 평가된다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO-$Er_2O_3$계 세라믹스로구성되는 ZPCE 바리스터를 제작하여 전기적 성질 및 안정성을 조사하였다.

1300℃에서 소결된 ZPCE 세라믹스는 1350℃의 경우보다 비직선성가 우수했으며, $Er_2O_3$가 0.5 mol% 첨가된 ZPCE는 비직선 지수가 52.8로서 4성분임을 감안할 때 높은 값을 나타내었다. 그러나 1300℃에서 소결된 세라믹스는 이론밀도의 90%에도 미치치 못하는 낮은 소결성으로 인해 1차 스트레스 0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h에서도 조기에 노화되었다. 1350℃에서 소결된 바리스터의 경우, $Er_2O_3$가 첨가되지 않으 것은 비직선 지수가 2에 불과한 대단히 낮은 비직선 성을 보였으나 $Er_2O_3$가 0.5 mol% 첨가된 ZPCE 는 비직선 지수가 34.8로 크게 향상되었다, 또한 이것은 보다 가혹한 3차 스트레스 (0.80 $V_{1mA}$/90℃/12h)+(0.85 $V_{1mA}$/115℃/12h)+(0.90 $V_{1mA}$/120℃/ 12h)에서도 바리스터 전압 변화율이 -0.9%, 비직선 지수 변화율이 -2.7%, 누설전류 변화율이 +2.7%로 안정성이 높아 차세대 $Pr_6O_{11}$계 ZnO 바리스터 개발에 유용하게 응용될 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌


[1] ニューケラスシーリズ 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] 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 Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of $Pr_6O_{11}$-Based ZnO Varistor," J. Appl Phys., Vol 70, pp. 6883-6890, 1991.

[4] 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.

[5] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Mi-crostructure and Crystal Phases of Praseo-dymium Oxided in Zinc Oxide Varistor Cera-mics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379-2384, 1996.

[6] 남춘우, 정순철, 이외천, "$Y_2O_3$ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48-56, 1998.

[7] 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842-848, 1998.

[8] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and varistor properties of ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO-$Nd_2O_3$ based cramics" J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.

[9] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly stable nonohmic characteristics of ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO-$Dy_2O_3$" J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.

[10] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstucture, Electrical Properties, and Degradation behav-ior of Praseodymium-Based Doped with $Y_2O_3$." J. Mat. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.

[11] K. Mukae, K Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475-4476, 1979.

[12] L. Hozer, "Semiconductor Ceramics; Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, pp. 21-22, 1994.