

## ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성

### Microstructure, Electrical Properties, and Stability of ZPCCE 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 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZPCCE) based varistors were investigated in the Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content range of 0.0 to 4.0 mol%. ZPCCE ceramics containing 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the highest density of 5.74 g/cm<sup>3</sup> corresponding to 99.3% of theoretical density. The varistors with 0.5 mol% and 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited a relatively satisfying nonlinearity, which the nonlinear exponent is 40.50 and 47.15, respectively and the leakage current is 2.66 μA and 2.25 μA, respectively. Under more severe 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)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/125°C/12h), they showed a very excellent stability, which the variation rate of the varistor voltage is -0.89% and -0.15%, the variation rate of the nonlinear coefficient is -4.67% and -3.56%, and the variation rate of leakage current is -6.02% and -19.56%, respectively. It is surely believed that 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=0.5, 2.0) based varistors will be greatly contributed to develop the advanced Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors in future.

**Keywords (중요용어) :** ZPCCE (ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Density (밀도), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류), d.c. stress (d.c. 스트레스), Advanced Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors (차세대 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터)

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 구조적으로 활성적 입계의 다집합 미세구조를 가지며, 전기적으로는 높은 비직선성의 전압-전류 특성을 나타내는 반도체 저항소자이다<sup>[1]</sup>. ZnO 바리스터는 대항성 제너 다이오드와 같이 전기적으로 대칭성의 높은 비직선성을 가지고 있을 뿐만 아니라 특히 큰 에너지 흡수력을 가지고 있기 때문에 각종 썬지로부터 전자기구나 발·변·송·배

전 전력설비를 보호하는데 폭넓게 사용되고 있다<sup>[2,3]</sup>. ZnO 바리스터는 보호되어야 할 소자 또는 회로에 병렬로 연결되어 상규전압 인가시에는 미소 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하나 과도이상전압이나 썬지인가 동안은 매우 높은 도전성으로 스윗칭되어 높은 전류를 대지로 방전시키고, 다시 정상상태로 스윗칭되는 일종의 썬지 스윗칭 소자이다.

오늘날 시스템의 대부분이 외형적으로는 반도체화로 소형·경량화되어 그에 따른 설비의 절연내력이 필연적으로 저하되고, 기능적으로는 고성능화되어 저전압 동작에 따른 내썬지력의 약화로 바리스터가 정상적이며, 안정적으로 작동하지 않으면 피보호설비의 신뢰도를 향상시키기 어렵다. 따라서, ZnO 바리스터의 전기적, 열적 스트레스에 대한 안정성은 대단히 중요하다. 상용의 ZnO 바리스터의 대부분은 바리스터 형성산화물로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 만드시 첨가시킨

\* 동의대학교 전기공학과  
(부산시 진구 가야동 산 24 번지,  
Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664  
E-mail : cwnahm@hyomin.donguei.ac.kr)  
2000년 5월 31일 접수, 2000년 7월 25일 심사완료

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 바리스터이다. 높은 휘발성과 반응성으로 인해 개선되어야 할 몇가지 문제를 안고 있다. 최근에는 고성능, 고안정성을 갖는  $\text{ZnO}$  바리스터를 개발하기 위해  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 로 대체시킨  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계  $\text{ZnO}$  바리스터에 대한 연구가 우리나라에서 활발히 이루어지고 있다<sup>[4-12]</sup>. 그 동안 연구에서 이트리아가 첨가된  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계  $\text{ZnO}$  바리스터로서 비직선 지수가 약 90 정도이고, 누설전류가 수 십 nA로 높은 비직선성과 높은 안정성을 나타내었다<sup>[4,5,8]</sup>. 다만  $\text{CoO}$  양이 다소 많아 1.0 mol%로 줄여서 우수한 특성을 나타내는 바리스터에 대해 본격적으로 연구되고 있다. 지금까지 연구되었던 희토류 산화물이 첨가된 4성분계의 바리스터의 특징은 조성물에 따라 1300℃의 소결온도에서는 높은 비직선성을 나타내었지만 소결성 결여로 안정성에 문제가 있었고, 1350℃에서는 치밀성이 높은 경우에는 안정성은 우수하였으나, 40 이상의 비직선 지수를 얻기가 어려웠다는 점이다. 따라서 차세대  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계  $\text{ZnO}$  바리스터를 제작함에 있어서 바리스터의 3가지 중요한 미세구조적, 전기적 평가인자인 소결성, 비직선성 및 안정성 등을 개선시킬 수 있는 조성물, 조성비, 소결온도, 냉각속도 등 다양한 연구가 절대적으로 요구되고 있다. 본 연구에서는 지금까지의 연구결과에서 응용가능성이 가장 높았던 ZPCE 바리스터 조성물을 이용하여 보다 개선된 미세구조적, 전기적 특성 및 안정성을 나타내는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 로 구성되는 5성분계의 ZPCCE계 바리스터의 연구결과를 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작

순도가 99.9%인 시료를 (98.0-x) mol%  $\text{ZnO}$ +0.5 mol%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ +1.0 mol%  $\text{CoO}$ +0.5 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{Er}_2\text{O}_3$  (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 정확히 평량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켰다. 시편양 만큼의 시료를 마노발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 골고루 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4℃/min의 승온 및 하강율로 1350℃에서 1시간

소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척한 후, 은전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

### 2.2 전기적 특성 측정

V-I 특성은 Keithley 237 I-V 일렉트로미터를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로 정의하였고, 누설전류 ( $I_l$ )는 0.80  $V_{1mA}$ 에서 전류로 정의하였다. 그리고 비직선 지수 ( $\alpha$ )는  $\alpha = (\log J_2 - \log J_1)/(\log E_2 - \log E_1)$  관계식으로부터 구하였다. 여기서  $E_1$ 와  $E_2$ 는 각각  $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ 와  $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

C-V 특성은 QuadTech 7600 LCR 미터와 Keithley 617 일렉트로미터를 사용하여 1 kHz/1 Vrms 신호로 측정되었다.  $\text{ZnO}$  결정립의 도너농도 ( $N_d$ )와 입계에서의 장벽높이 ( $\phi_b$ )는 Mukae 등<sup>[13]</sup>에 의해 제안된  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$ 와 같은 식으로 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다<sup>[13]</sup>. 여기서  $C_b$ 는 입계의 단위 면적당 정전용량,  $C_{b0}$ 는 입계당 인가전압  $V_{gb} = 0 \text{ V}$  일 때  $C_b$ , q는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 는  $\text{ZnO}$ 의 유전율 (8.5  $\epsilon_0$ )이다. 입계에서의 계면상태밀도 ( $N_t$ )는 도너농도와 장벽높이를 이용하여  $N_t = (2\epsilon\phi_b N_d/q)^{1/2}$ 식으로 구하였다<sup>[13]</sup>. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭 ( $t$ )은  $N_d \cdot t = N_t$  관계식<sup>[14]</sup>을 이용하여 구하였다.

유전특성은 1 V<sub>rms</sub> 진폭의 소신호로 100 Hz~2 MHz의 주파수 범위에서 측정되었다.

### 2.3 d.c. 스트레스 시험

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

1차 스트레스-0.80  $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$

2차 스트레스-(0.80  $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$ ).

3차 스트레스-(0.80  $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.90  $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$ ).

4차 스트레스-(0.80  $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.90  $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.95  $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$ ).

5차 스트레스-(0.80  $V_{1mA}/90^{\circ}C/12h$ )+(0.85  $V_{1mA}/115^{\circ}C/12h$ )+(0.90  $V_{1mA}/120^{\circ}C/12h$ )+(0.95  $V_{1mA}/125^{\circ}C/12h$ )+(0.95  $V_{1mA}/150^{\circ}C/12h$ ).

1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스티에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. d.c. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수 ( $K_T$ )는  $I_t = I_{e0} + K_T t^{1/2}$ 와 같은 식으로 구하였다<sup>[15]</sup>. 여기서  $I_t$ 은 시간  $t$ 에서 누설전류,  $I_{e0}$ 는  $t = 0$ 에서  $I_e$ 이다.

### 2.4 미세구조 관찰

전기적 측정을 완료한 후, 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3  $\mu m$   $Al_2O_3$  분말로 폴리싱한 다음, 1100 $^{\circ}C$ 에서 20분간 열적 예칭한 후, 표면을 100  $\text{\AA}$  두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기 ( $d$ )는 선형 교차기법<sup>[16]</sup>에 의한 식,  $d = 1.56C_{eff}/MN_{eff}$  ( $C_{eff}$ 는 test-line의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{eff}$ 은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정하였으며, 미세조직의 성분분포는 SEM에 부착된 EDAX로 조사하였다. 조직상의 변화는 XRD (D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4 $^{\circ}/min$ 의 주사속도로 회절각 ( $2\theta$ ) 20~80 $^{\circ}$ 의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 세라믹스의 밀도 ( $\rho_m$ )는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식,  $\rho = W\rho_0/(W-W_0)$  ( $\rho_0$ 는 물의 밀도,  $W$ 는 공기속에서 시편의 무게,  $W_0$ 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다. 수축율 ( $S$ )은 식  $S = (L_0 - L)/L_0$  ( $L_0$ 는 소결전의 시편의 직경,  $L$ 은 소결후의 시편의 직경)로 구하였으며, 기공율 ( $P$ )은 식  $P = (\rho_{th} - \rho_m)/\rho_{th} = 1 - \rho'$  ( $\rho_{th}$ 는 ZnO의 이론밀도 (5.78  $g/cm^3$ ),  $\rho_m$ 는 시편의 밀도,  $\rho'$ 는 상대밀도)로 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세구조

그림 1은 ZPCCE 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다.  $Er_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계 교차점, 특히 입계 교차점에 벌크 입간상이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간 상은 그림 2의 X-선 회절분석으로부터 Er-과다상과 Pr-과다상이었으며, 두 상은 Er의 이온반경 (0.88 $\text{\AA}$ )과

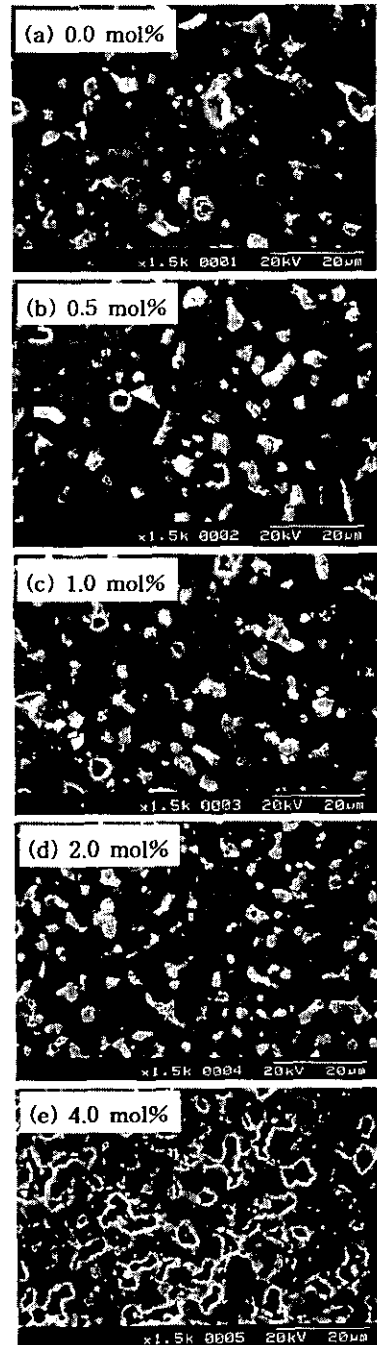


그림 1.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCE ceramics with  $Er_2O_3$  content.

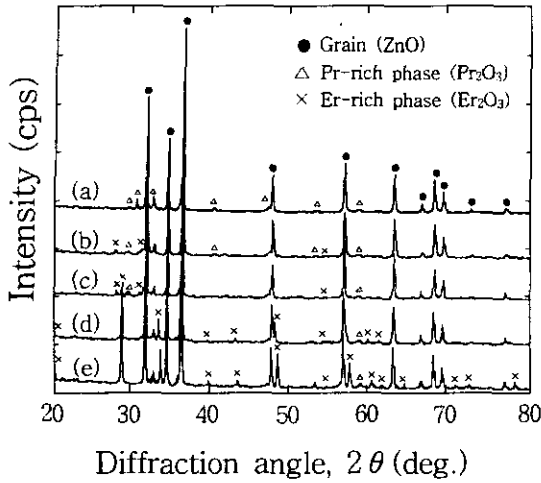


그림 2.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 세라믹스의 XRD. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%, (e) 4.0 mol%.

Fig. 2. XRD of ZPCCE ceramics with  $Er_2O_3$  content. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%, and (e) 4.0 mol%.

Pr의 이온반경 (1.01Å)이 Zn의 이온반경 (0.74Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Er과 Pr이 입계로 편석하여 생긴 것이다. 이와 같이  $Pr_6O_{11}$ 계 바리스타 세라믹스는 소결온도 및 시간에 따라 첨가물간의 반응성이 매우 낮아 많은 상이 생성되지 않음을 확인할 수 있다. SEM 사진에서 Pr-및 Er-과다상은 구분이 되지 않았고, SEM 표면의 모든 입계 교차점에 존재하는 상에 대한 EDAX 결과는 동일했으며, 서로 혼재해 있는 벌크 입간상임을 그림 3에 나타낸 EDAX 결과로 확인되었다. 평균 결정립 크기는  $Er_2O_3$  첨가량에 따라 표 1에 나타낸 바와 같이 18.6~3.6  $\mu m$  범위로 감소하였다. 이와 같이  $Er_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기의 감소현상은 입계 및 입계 교차점에 존재하는 상 분포의 증가에 따른 피닝효과 또는 입계에 불순물의 편석에 따른 입계 에너지 저하로 입계 이동이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

$Er_2O_3$  첨가량에 따라 ZPCCE 세라믹스의 밀도, 기공율, 수축율 등의 소결상태를 표 1에 나타내었다.  $Er_2O_3$  첨가량에 따라 밀도는 4.0 mol%를 제외하고는 대체로 높았으며, 특히 2.0 mol%가 첨가된 ZPCCE 세라믹스의 경우 이론밀도의 99.3%에 해당하는

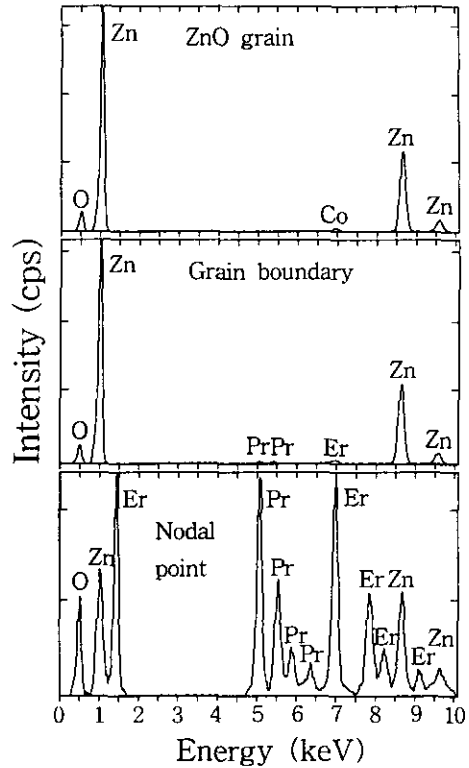


그림 3. ZPCCE 세라믹스의 EDAX 분석.

Fig. 3. EDAX analysis of ZPCCE ceramics.

5.74  $g/cm^3$ 을 나타냄으로서 대단히 치밀한 소결성을 나타내었다. 기공율의 변화는 밀도의 변화와 정반대의 경향을 나타내었으며, 2.0 mol%에서는 1%에도 훨씬 못미치는 거의 기공이 없는 것으로 나타났다. ZPCCE 세라믹스와 비교시 전반적으로 소결성은 조금 낮은 편이었으나, 2.0 mol% 첨가된 경우만은 높은 소결성을 나타내었다. 이것은 기본 3성분계 ZPC에

표 1.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 세라믹스의 미세구조 파라미터

Table 1. Microstructure parameters of ZPCCE ceramics with  $Er_2O_3$  content

$Er_2O_3$ content (mol%)	$d$ ( $\mu m$ )	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$P$ (%)	$S$ (%)
0.0	18.61	5.531	4.31	18.91
0.5	14.23	5.580	3.46	18.95
1.0	11.15	5.469	5.38	18.31
2.0	8.63	5.743	0.64	18.91
4.0	3.63	4.858	15.95	13.48

회도류 산화물을 첨가할수록 소결성이 나빠졌던 것과 비교했을 때와는 다른 결과를 나타내었다.

**3.2 전기적 성질**

그림 4는 ZPCCE 바리스터의 전계-전류밀도 ( $E$ - $J$ ) 특성을 나타낸 것이다. 세밀한  $V$ - $I$  특성 파라미터를 표 2에 나타내었다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은  $Er_2O_3$  첨가량의 증가에 따라 39.44~631.10 V/mm의 범위로 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 일정두께 (여기서는 1 mm) 내에 전극 사이에 직렬로 연결된 입계 수가 많을수록 바리스터 전압은 증가한다. 따라서  $Er_2O_3$  첨가량의 증가에 따른  $V_{1mA}$ 의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 의한 입계 수의 증가에 따른 것이다. 항복현상이 일어날 때 입계

당 전압 ( $V_{gb}$ )은  $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$  관계식으로 구할 수 있는데, 여기서  $n$ 은 입계의 수,  $D$ 는 시편두께,  $d$ 는 평균 결정립 크기이다.  $Er_2O_3$  첨가된 바리스터의  $V_{gb}$ 는 2.11~2.51 V/gb 범위로서로 일반적으로 알려진 2~4 V/gb에 잘 부합하였다.  $Er_2O_3$ 가 첨가되지 않은 ZPCCE 바리스터의 비직선 지수는 4.54, 누설전류는 87.91  $\mu A$ 로 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 그러나  $Er_2O_3$ 가 첨가된 경우, 비직선 지수가 크게 증가하였고, 누설전류가 크게 감소한 것으로 보아 ZPCCE에서와 같이  $Er_2O_3$ 가 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제임은 분명해 보인다.  $Er_2O_3$  첨가량이 0.5 mol%에서  $\alpha = 40.50$ 였으며, 1.0 mol%를 기준으로 첨가량이 증가할수록 비직선성은 개선되었다. 그러나 4.0 mol% 첨가된 바리스터의 경우  $\alpha =$

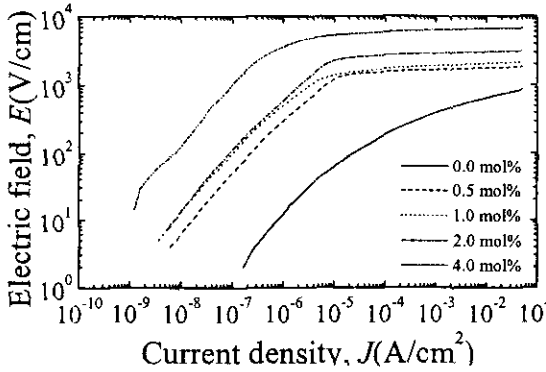


그림 4.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 4.  $E$ - $J$  characteristics of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content.

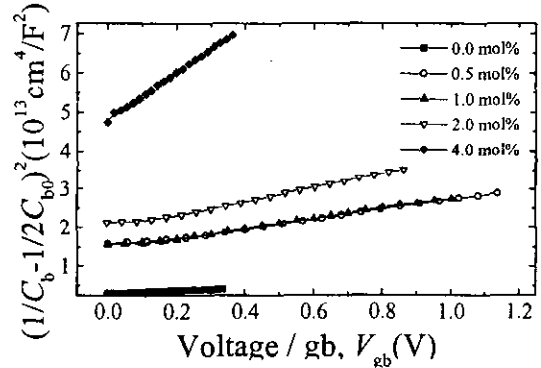


그림 5.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$ .

Fig. 5.  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$  of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content.

표 2.  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $V$ - $I$  및  $C$ - $V$  특성 파라미터

Table 2.  $V$ - $I$  and  $C$ - $V$  characteristic parameters of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content

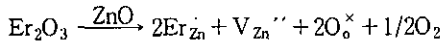
$Er_2O_3$ content (mol%)	$V_{1mA}$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_t$ ( $\mu A$ )	$N_d$ ( $10^{18}/cm^3$ )	$N_t$ ( $10^{12}/cm^2$ )	$\phi_b$ (eV)	$t^*$ (nm)	$t^{**}$ (nm)
0.0	39.44	0.73	4.54	87.91	4.19	5.38	0.736	12.85	13.08
0.5	166.84	2.37	40.50	2.66	1.29	3.68	1.117	28.51	29.99
1.0	189.00	2.11	31.39	3.57	1.23	3.48	1.051	28.39	29.69
2.0	291.35	2.51	47.15	2.25	0.88	2.89	1.012	32.86	34.59
4.0	631.10	2.29	50.34	1.18	0.28	1.46	0.81	52.21	51.88

\* : 반도체 이론    \*\* : 유전체 이론

50.34로 가장 높은 비직선 지수를 나타내었지만 매우 낮은 세라믹 소결성으로 안정성에 큰 문제가 나타날 것으로 예상할 수 있다. 이에 비해 2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우,  $\alpha = 47.15$ 로서 4.0 mol% 첨가의 것보다 3 정도로 약간 떨어지나 세라믹스의 밀도가 매우 높아 안정성이 대단히 높을 것으로 예상된다. 전반적으로 ZPCE 바리스터<sup>[10]</sup>보다 비직선성이 개선되었다.

그림 5는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$  vs.  $V_{gb}$  관계를 도시한 것이다. 자세한 C-V 특성 파라미터를 표 2에 나타내었다.

ZnO 결정립의 도너는 격자간 아연 (Zn<sub>i</sub>), 산소공공 (V<sub>o</sub>), Zn과 치환된 불순물 (D<sub>Zn</sub>) 등인데, 도너농도 (N<sub>d</sub>)는 일반적으로  $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$  정도이다. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 N<sub>d</sub>가 감소하는 경향을 나타내었다. 아마도 이것은 ZnO 내에 존재하는 한계 고용량의 Er이 아래와 같은 결합반응식에 따라 Zn과 치환과정에서 발생하는 산소분압 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>)의 증가에 따른 결과로 생각된다.



여기서 Er<sub>Zn</sub>는 격자자리 Zn에 Er이 치환 +1가 Er, V<sub>Zn</sub>''는 -2가 Zn 공공, O<sub>o</sub><sup>×</sup>는 중성의 격자자리 산소이다.

도너농도는  $N_d \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 이거나  $N_d \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$  관계가 있으므로 산소분압이 증가하면 도너농도는 감소하게 된다. 계면상태밀도 (N<sub>i</sub>)는  $(5.38 \sim 1.46) \times 10^{12} / \text{cm}^2$  범위로 감소하였고,  $\phi_b$ 는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.5 mol%에서 최대 정점으로 하여 감소하였다. 공핍층 폭 (t)은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 증가경향을 나타내었다. t는 세라믹 유전체에서 실효 비유전율 ( $\epsilon'_{APP}$ ),

$\epsilon'_{APP} = \epsilon_g d/t$  (여기서  $\epsilon_g$ 는 ZnO의 비유전율, d는 결정립 크기, t는 공핍층 폭) 관계식으로도 구할 수 있는데, 반도체 접합이론의 결과와 잘 일치하였다. t의 증가현상은 N<sub>d</sub> 감소에 따른 결과로 생각된다. 그림 6은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 유전특성을 나타낸 것이다.  $\epsilon'_{APP}$ 는 측정 주파수 범위에서 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 결정립 크기의 감소에 따른 전체 유효 공핍층 폭의 증가로 인해 감소하였다. 전반적으로 모든 ZPCCE는 주파수에 따라  $\epsilon'_{APP}$ 는 뚜렷한 이상분산 없이 낮은 감소율로 감소하였고, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라  $\epsilon'_{APP}$ 의 감소율이 더욱 낮은 유전분산

특성을 나타내었다. 한편 실효 유전손율 ( $\epsilon''_{APP}$ )의 흡수피크는 100 kHz 부근에서 나타났으며, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 피크의 크기는 감소하면서 2.0, 4.0 mol%에서는 사라졌다. 흡수피크 주파수에서  $\omega\tau = 1$ 로부터 완화시간  $\tau$ 를 구하면 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5 mol% 인 경우에는 1.66  $\mu\text{s}$ , 1.0 mol% 인 경우에는 1.72  $\mu\text{s}$ 로 보아 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 완화시간이 증가한 것으로 보아 점성저항이 증가한 것으로 추정된다.

### 3.3 안정성 평가

그림 7은 ZPCCE 바리스터의 안정성을 조사하기 위해서 d.c. 스트레스 인가동안 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4.0 mol% 첨가된 바리스터는 가장 높은 비직선성을 나타냈음에도 불구하고 1차 스트레스에서 열폭주 (thermal runaway) 현상을 나타냄으로서 안정성이 매우 낮음을 알 수 있다. 이것은 낮은 밀도에 의한 입계 수의 감소로 단위 입계

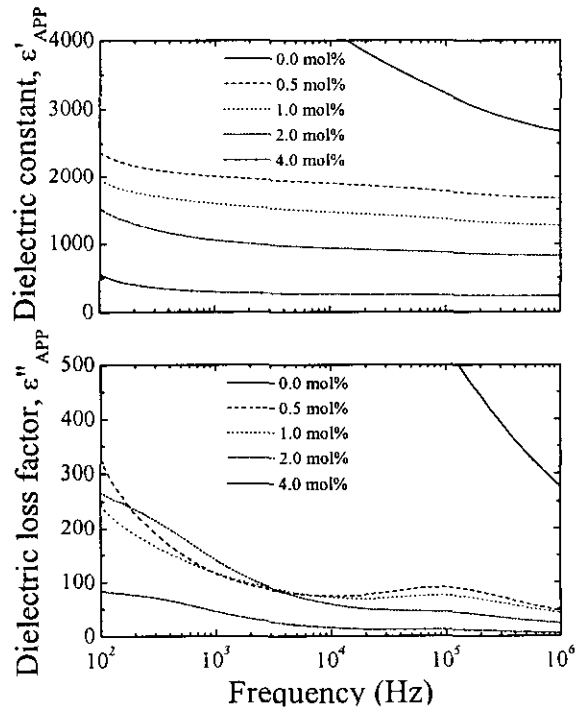


그림 6. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의 유전특성.

Fig. 6 Dielectric characteristics of ZPCCE varistors with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

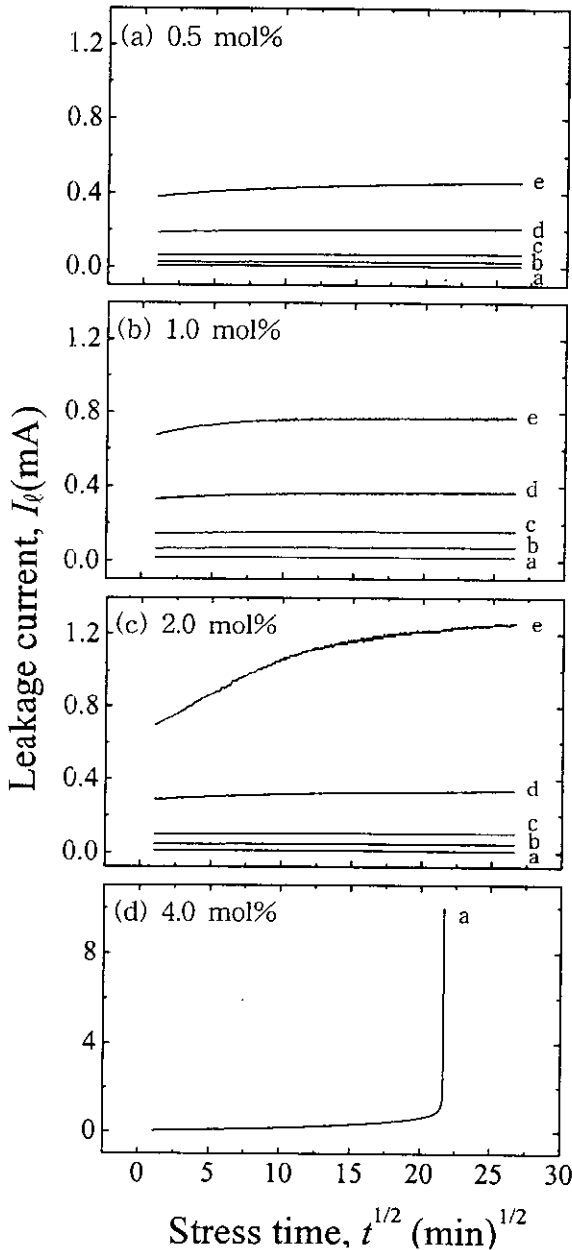


그림 7. 여러 d.c. 스트레스동안  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의 누설전류. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 7. Leakage current of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content during various d.c. stresses. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

당 전류밀도의 증가에 기인한 것이다. 따라서 저밀도의 세라믹 바리스터는 기본적으로 아무리 비직선성이 우수해도 쉽게 노화가 일어날 것이다. 0.5~2.0 mol% 범위의  $Er_2O_3$ 가 첨가된 ZPCCE 바리스터의 경우 스트레스 조건에 따라 누설전류 레벨에는 차이가 있지만 4차 스트레스까지도 외견상 거의 변화가 없는 안정성이 대단히 높은 누설전류 특성을 나타내었다. 5차 스트레스동안 누설전류의 변화를 보면 0.5 mol% 첨가의 바리스터가 가장 안정된 것으로 나타났다. 그러나 3차 스트레스까지만 보면 2.0 mol% 첨가의 바리스터가 가장 안정된 누설전류 특성을 보였다. 그것은 표 3에 나타낸 스트레스에 따른 노화율 계수 ( $K_T$ )를 보면 더욱 분명하다. 1차 스트레스동안 누설전류가 보다 크게 부의 크리프 현상을 나타내었을 뿐만 아니라 2, 3차 스트레스동안의  $K_T$ 도 훨씬 적다. 여기서 주목되는 것은 2차 스트레스 조건에서 모든 ZPCCE 바리스터의  $K_T$ 가  $Bi_2O_3$ 계 바리스터에서 안정성을 크게 개선시키는 것으로 알려진  $Ag_2O$ 가 첨가된 바리스터<sup>[15]</sup>의  $K_T$ 의 0.1%에 불과하다는 것이다. 이것만 보아도 ZPCCE 바리스터의 안정성이 어느 정도인지를 짐작할 수 있다.

그림 8은 특성이 안정된 ZPCCE 바리스터의 d.c. 스트레스전·후의  $E$ - $J$  특성곡선의 변화추이를 나타낸 것이다. 예비항복영역 즉 누설전류영역에서 스트레스에 따른 특성곡선들 간의 변화폭은 안정성과 직접적으로 관계되며, 스트레스전의 특성곡선을 기준으로 누설전류 증·감 방향의 곡선간의 폭이 바로 노화정도의 척도가 된다. 2.0 mol% 첨가의 ZPCCE 바리스터는 전체 스트레스전·후의 곡선간의 폭이 상대적으로 작고, 곡선 모두가 스트레스 인가전의 곡선 아래에 위치함으로서 안정성이 우수하다고는

표 3. 여러 d.c. 스트레스동안  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의 노화율 계수

Table 3. Degradation rate coefficient of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content during various d.c. stresses

d.c. stress	$K_T$ (nA · h <sup>-1/2</sup> )			
	$Er_2O_3$ content (mol%)			
	0.0	0.5	1.0	2.0
1st	76.55	-0.79	1.41	-1.63
2nd	251.74	10.91	23.63	3.16
3rd	207.85	25.05	41.18	9.50
4th	209.14	84.04	109.09	200.10
5th	65.32	303.38	990.19	2078.50

할 수 있으나 5차 스트레스 후에는 항복영역에서 곡선의 변화가 큼으로서 다른 첨가물에 비해 노화가 많이 되었음을 알 수 있다. 상세한  $V-I$  특성 파라미터 변화를 표 4에 나타내었다.  $V-I$  특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 바리스터 전압 변화율 ( $\% \Delta V_{1mA}$ )은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 일반적으로 상용의 바리스터의 경우  $0.85 V_{1mA}/85^\circ C/1000h$  조건에서  $\% \Delta V_{1mA} \leq 10\%$ 로 규정하고 있다. 스트레스에 따른 바리스터 전압의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 가능한  $\% \Delta V_{1mA}$ 이

작은 것이 바람직하다. 앞에서 언급한 바와 같이  $0.5 \sim 2.0 \text{ mol\%}$  범위의  $Er_2O_3$ 가 첨가된 ZPCCE 바리스터의  $\% \Delta V_{1mA}$ 는 대단히 작음을 알 수 있다. 그 중에서도 비직선성이 우수한  $0.5 \text{ mol\%}$ 와  $2.0 \text{ mol\%}$  첨가의 ZPCCE 바리스터를 고찰하면 4차 스트레스 후에도  $\% \Delta V_{1mA}$ 가 1%에도 훨씬 못미치는 각각  $-0.81\%$ 와  $-0.15\%$ 를 나타내었으며, 비직선 지수 변화율 ( $\% \Delta \alpha$ )도 각각  $-4.67\%$ 와  $-3.56\%$ 에 불과했다. 누설전류는 1차 스트레스동안 크게 안정화 되어 그 변화율 ( $\% \Delta I_s$ )이 각각  $-60.15\%$ 와  $-56.0\%$ 로 크게 감소하였고, 4차 스트레스후에도 초기치보다 낮은 각각  $2.50 \mu A$ 와  $1.81 \mu A$  나타내었다. 4차 스트레스까지만 고려한다면  $2.0 \text{ mol\%}$  첨가된 ZPCCE 바리스터의  $I-V$  특성은 대단히 높은 안정성을 갖는 것으로 보인다. 그러나 5차 스트레스동안의 노화율, 스트레스후의  $V-I$  특성 파라미터 변화율을 보면  $0.5 \text{ mol\%}$  첨가의 것이  $2.0 \text{ mol\%}$  첨가의 것보다 안정성이 높은 것으로 나타났다.

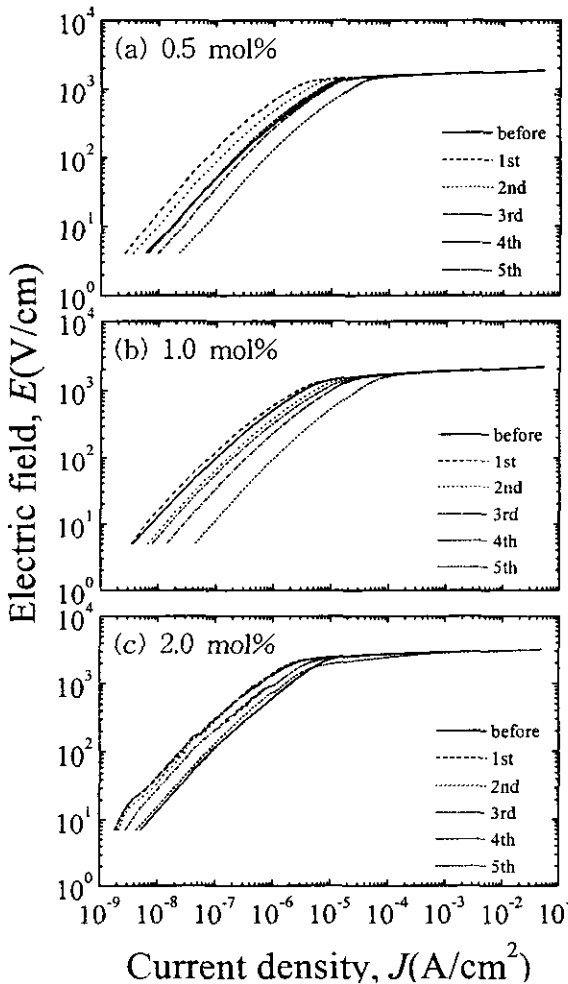


그림 8. 여러 d.c. 스트레스전·후의  $Er_2O_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $E-J$  특성.

Fig. 8.  $E-J$  characteristics of ZPCCE varistors with  $Er_2O_3$  content before and after various d.c. stresses.

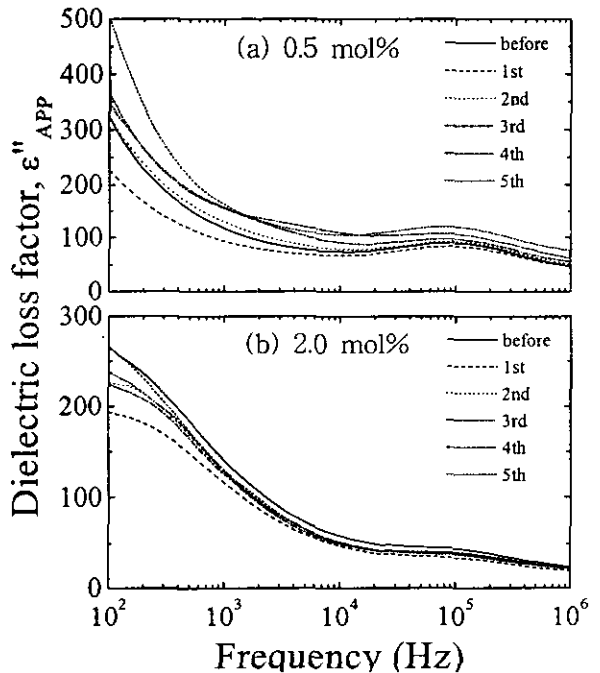


그림 9. 여러 d.c. 스트레스전·후의  $0.5 \text{ mol\%}$ 와  $2.0 \text{ mol\%}$   $Er_2O_3$ 가 첨가된 ZPCCE 바리스터의 유전흡수 특성.

Fig. 9. Dielectric characteristics of ZPCCE varistors with  $0.5$  and  $2.0 \text{ mol\%}$   $Er_2O_3$  before and after various d.c. stresses.



표 4. 여러 d.c. 스트레스전·후의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCCE 바리스터의  $V-I$  특성 파라미터 변화  
 Table 4. Variation of  $V-I$  characteristic parameters of ZPCCE varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  content before and after various d.c. stresses

$\text{Er}_2\text{O}_3$ content (mol%)	Stress conditions	$V_{1mA}$ (V/mm)	$\% \Delta V_{1mA}$	$\alpha$	$\% \Delta \alpha$	$I_t$ ( $\mu\text{A}$ )	$\% \Delta I_t$
0.5	Before	166.84	0	40.50	0	2.66	0
	1st	166.92	0.05	40.85	0.86	1.06	-60.15
	2nd	166.47	-0.22	39.86	-1.58	1.66	-37.59
	3rd	166.08	-0.46	39.23	-3.14	3.11	16.92
	4th	165.49	-0.81	38.61	-4.67	2.50	-6.02
	5th	163.89	-1.77	37.88	-6.47	7.26	172.93
1.0	Before	189.00	0	31.39	0	3.57	0
	1st	188.89	-0.29	31.43	0.13	3.35	-6.16
	2nd	188.18	-0.43	30.82	-1.82	4.66	30.53
	3rd	187.52	-0.78	30.27	-3.57	6.71	87.96
	4th	186.87	-1.13	30.25	-3.63	5.62	57.42
	5th	185.78	-1.71	29.04	-7.49	14.55	307.56
2.0	Before	291.35	0	47.15	0	2.25	0
	1st	291.68	0.11	47.49	0.72	0.99	-56.00
	2nd	291.61	0.09	47.13	-0.04	0.99	-56.00
	3rd	291.57	0.08	46.75	-0.85	1.13	-49.78
	4th	290.90	-0.15	45.47	-3.56	1.81	-19.56
	5th	283.88	-2.56	34.08	-27.72	8.39	272.89

한편 그림 9에 나타낸 스트레스에 따른 유전손수 특성의 변화에서는 2.0 mol% 첨가의 것이 0.5 mol% 첨가의 것보다 안정성이 우수한 것으로 나타났다.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 2.0 mol% 첨가된 ZPCCE 바리스터는 0.5 mol%의 것보다 전 주파수 범위에서  $\epsilon_{APP}$ 의 변화폭이 작다. 5차 스트레스후, 1 kHz에서 0.5 mol% 첨가의 경우 실효 유전손율의 변화율 ( $\% \Delta \epsilon_{APP}$ )은 +39.23%로 컸으나 2.0 mol% 첨가의 경우는 -7.44%에 불과하였다.

#### 4. 결 론

$\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 로 구성되는 5성분계의 ZPCCE계 바리스터에  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량을 0.0~4.0 mol%로 변화시켜 바리스터의 전기적 성질 및 안정성을 조사하였다.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가되지 않은 바리스터는 ZPCE 바리스터에서와 마찬가지로 아주 낮은 비직선성을 나타내었다.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터 중에서 4.0 mol% 첨가의 것은 비직선 지수가 50.34, 누설전

류가 1.18로 높은 비직선성을 나타내었으나 세라믹스의 밀도가 84% TD에 불과한 낮은 소결성으로 쉽게 노화하였다.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 0.5, 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 각각 40.50, 47.15, 누설전류는 각각 2.66, 2.25  $\mu\text{A}$ 로서 높은 비직선성을 나타내었고, 안정성도 매우 높았다. 0.5 mol%와 2.0 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가의 ZPCCE 바리스터는 밀도가 각각 96.5%와 99.3% TD의 치밀한 소결성을 나타내었고, 비직선성도 높을 뿐만 아니라, 가혹한 d.c. 스트레스 ( $0.80 V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.90  $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$ )+(0.95  $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$ )에서 바리스터 전압 변화율이 각각 -0.81%와 -0.15 %, 비직선 지수 변화율이 각각 -4.67%와 -3.56%, 누설전류 변화율이 각각 -6.02%와 -19.56%로 매우 높은 안정성을 나타내었다. 보다 가혹한 스트레스에서는 0.5 mol% 첨가의 바리스터가 더 안정한 특성을 나타내었다. 따라서 0.5 mol% 첨가의 바리스터는 안정성이 상대적으로 우수하였으며, 2.0 mol% 첨가의 바리스터는 비직선성이 상대적으로 우수하여 어느 것이나 ZPCE 바리스터를 전기적 특성을 한단계 개선시킨 바리스터로서 평가되며, 응용가능성이 한층 높아질

것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습. (과제번호 : 99-016)

### 참 고 문 헌

- [1] -ノ瀬 昇, “電子セラミクス,” 오-ム社, pp. 90~93, 1985.
- [2] 뉴-케라스시-리즈 編集委員會, “半-導-体 세라믹스とその應用,” 學獻社, pp. 149~161, 1990.
- [3] 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.
- [4] 남춘우, 정순철, 이외천, “ $Y_2O_3$  첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구.” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- [5] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
- [6] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Ceramics,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271~274, 2000.
- [7] 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> Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725~727, 2000.
- [8] 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, pp. 3037~3042, 2000.
- [9] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Effect of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Microstructure, Electrical Properties, and Stability of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO Ceramic Varistors,” J. Mater. Sci., submitted.
- [10] C.-W. Nahm and H.-S. Yoon, “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 Varistor,” J. Eur. Ceram. Soc., accepted.
- [11] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu, “The Nonlinear Properties and d.c. Degradation Characteristics of ZPCCE based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., submitted.
- [12] C.-W. Nahm, “The Nonlinear Properties and Stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Varistors,” Mater. Lett., accepted.
- [13] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, “Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors,” J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
- [14] L. Hozer, “Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects,” Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
- [15] 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.
- [16] 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, 1972.