

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질

Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃ Based Varistors

남 춘 우*, 박 춘 현*
Choon-Woo Nahm, Choon-Hyun Park*

Abstract

The microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃ based varistors were investigated with Er₂O₃ additive content of the range 0.0 to 2.0 mol%. Most of the added Er₂O₃ were segregated at the nodal points and grain boundaries, and it coexisted with Pr₆O₁₁ in the bulk intergranular layer. The average grain size was decreased in the range of 7.44 to 5.62 μm at 1300°C and 18.36 to 9.11 at 1350°C with increasing Er₂O₃ additive content. The density of ceramics was in the range 4.87 to 5.08 g/cm³ at 1300°C, and 5.35 to 5.62 g/cm³ at 1350°C. At 1300°C, the varistors without Er₂O₃ exhibited 29.66 in the nonlinear exponent and 28.23 μA in the leakage current, whereas the varistors with 0.5 mol% Er₂O₃ exhibited a high nonlinearity, which is 52.78 in the nonlinear exponent and 9.75 μA in the leakage current. At 1350°C, the varistors without Er₂O₃ exhibited a very poor nonlinearity indicating 2.08 in the nonlinear exponent and 133.79 μA in the leakage current, whereas the varistors with 1.0 mol% Er₂O₃ exhibited a relatively high nonlinearity, which is 36.79 in the nonlinear exponent and 5.92 μA in the leakage current. Therefore, Er₂O₃ was additive, which greatly improve the nonlinearity. It is believed that ZnO-0.5 mol% Pr₆O₁₁-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Er₂O₃ based ceramics will be usefully used as a basic composition to develop the advanced Pr₆O₁₁-based ZnO varistors.

Key Words(중요용어) : Er₂O₃ (희토류계 에르븀 산화물), Density (밀도), Bulk intergranular layer (벌크 입간층), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류), Advanced Pr₆O₁₁-based ZnO varistors (차세대 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터)

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 본질적으로 비직선성을 유발시키는 바리스터 형성산화물 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁ 외에 특성 개선용의 금속산화물을 미량 첨가하여 소결시킨 반도체 세라믹 소자이다. ZnO 바리스터는 비

직선성과 씨지 흡수성이 높아서 각종 전자회로에서 씨지 흡수기로 사용될 뿐만 아니라 전력설비에 있어서 피뢰기의 핵심소자로 널리 사용되고 있다^[1-3].

ZnO 바리스터의 비직선성은 본질적으로 이온반경이 큰 Bi, Pr 등이 입계로 편석됨으로서 계면상태의 유발에 따른 전위장벽 형성의 결과이다. ZnO 바리스터는 바리스터 형성산화물의 종류에 따라 Bi₂O₃계와 Pr₆O₁₁계로 크게 두 종류로 분류된다. 현재까지 상용의 ZnO 바리스터는 대부분의 Bi₂O₃계로서 오랜 연구결과로 전기적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 산화물로서 비교적 낮은 용점의 Bi₂O₃로 인해 몇 가지 단점을 내포하고 있다. 첫째 Bi₂O₃로의 휘발성이 높아 조성비 변화에 따른 특성변화 및 재

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산 24 번지,
Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664
E-mail : cwnahm@hyomin.donggeui.ac.kr)
2000년 2월 9일 접수, 2000년 5월 22일 심사완료

현상이 다소 떨어지며, 둘째 액상소결에 따른 반응성이 높아서 스피넬 상과 같은 전기적으로 불필요한 상을 많이 생성시킨다는 점, 셋째 일정 부피 내에 유효입계 수의 감소로 써지흡수능력이 떨어진다는 점, 넷째 고성능 및 고신뢰성에 10여 가지의 많은 첨가물을 필요로 한다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하기 Bi₂O₃ 대신 Pr₆O₁₁로 대체된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터가 최근들어 우리나라에서 많이 연구되어지고 있다^[4-13].

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO로 구성되는 3성분계 세라믹스의 바리스터는 비직선 지수가 대략 25~30 정도로 어떠한 3성분계 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터보다 크며, 미세구조가 단순하여 연구여하에 따라서는 큰 성과를 낼 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 Pr₆O₁₁는 Bi₂O₃와는 다른 성질을 갖고 있기 때문에 미세구조, 비직선성 및 안정성을 개선시킬 수 있는 첨가물, 조성비, 소결온도, 냉각속도 등 다양한 연구가 절대적으로 요구되고 있다. 본 저자는 ZnO-0.5 mol% Pr₆O₁₁-1.0 mol% CoO계 기본조성에 Nd, Dy, Er과 같은 희토류 산화물 첨가시 우수한 바리스터 특성을 갖는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 최초로 보고한 바 있다^[11-13].

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 (ZPCE) 바리스터의 Er₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 차세대 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 개발에 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZPCE 바리스터 제작

순도가 99.9%인 시료를 (98.5-x) mol% ZnO + 0.5 mol% Pr₆O₁₁ + 1.0 mol% CoO + x mol% Er₂O₃ (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 승온 및 하강율로 1300°C, 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척한 후, 은전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성

접촉의 전극을 형성하였다.

2.2 전기적 특성 측정

I-V 특성은 Keithley 237 I-V 일렉트로미터를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 전류밀도가 1.0 mA/cm²일 때의 전압으로 정의하였고, 누설전류 (I_t)는 0.80 V_{1mA}에서 전류로 정의되었다. 그리고 비직선 지수 (α)는 α = (log J₂ - log J₁) / (log E₂ - log E₁) 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E₁, E₂는 각각 J₁ = 1 mA/cm², J₂ = 10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

C-V 특성은 QuadTech 7600 LCR 미터와 Keithley 617 일렉트로미터를 사용하여 1kHz /1V_{rms} 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도 (N_d)와 입계에서의 장벽높이 (φ_b)는 Mukae 등^[16]에 의해 제안된 (1/C_b - 1/2C_{bc})² = 2(φ_b + V_{gb}) / qεN_d와 같은 식으로 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다. 여기서 C_b는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bc}는 입계당 인가전압 V_{gb} = 0 V 일 때 C_b, q는 전자의 전하량, ε는 ZnO의 유전율 (8.5 ε₀)이다. 입계에서의 계면 상태밀도 (N_i)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 N_i = (2εφ_bN_d/q)^{1/2} 식으로 구하였다^[16]. 공핍층 폭 (t)은 N_d · t = N_i 관계식^[17]으로 구하였다.

2.3 미세구조 관찰

바리스터 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 양면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 다음, 초음파 세척하였다. 1300°C에서 소결된 시편은 1150°C에서 30분 동안, 그리고 1350°C에서 소결된 시편은 1100°C에서 10분 동안 열적 예칭한 후, 표면을 100 Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기 (d)는 선형교차기법^[18]에 의한 식, d = 1.56C_{eff}/M_{N_{eff}} (C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정하였으며, 미세조직의 성분분포는 SEM에 부착된 EDAX로 조사하였다. Er₂O₃ 첨가량에 따른 조직상의 변화는 XRD (D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각 (2θ) 20~80°의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 세라믹스의 밀도 (ρ_m)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, ρ = Wρ₀ / (W - W₀) (ρ₀는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W₀는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

그림 1은 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Er_2O_3 첨가량에 따른 ZPCE 세라믹스의 미세구조를 나타낸

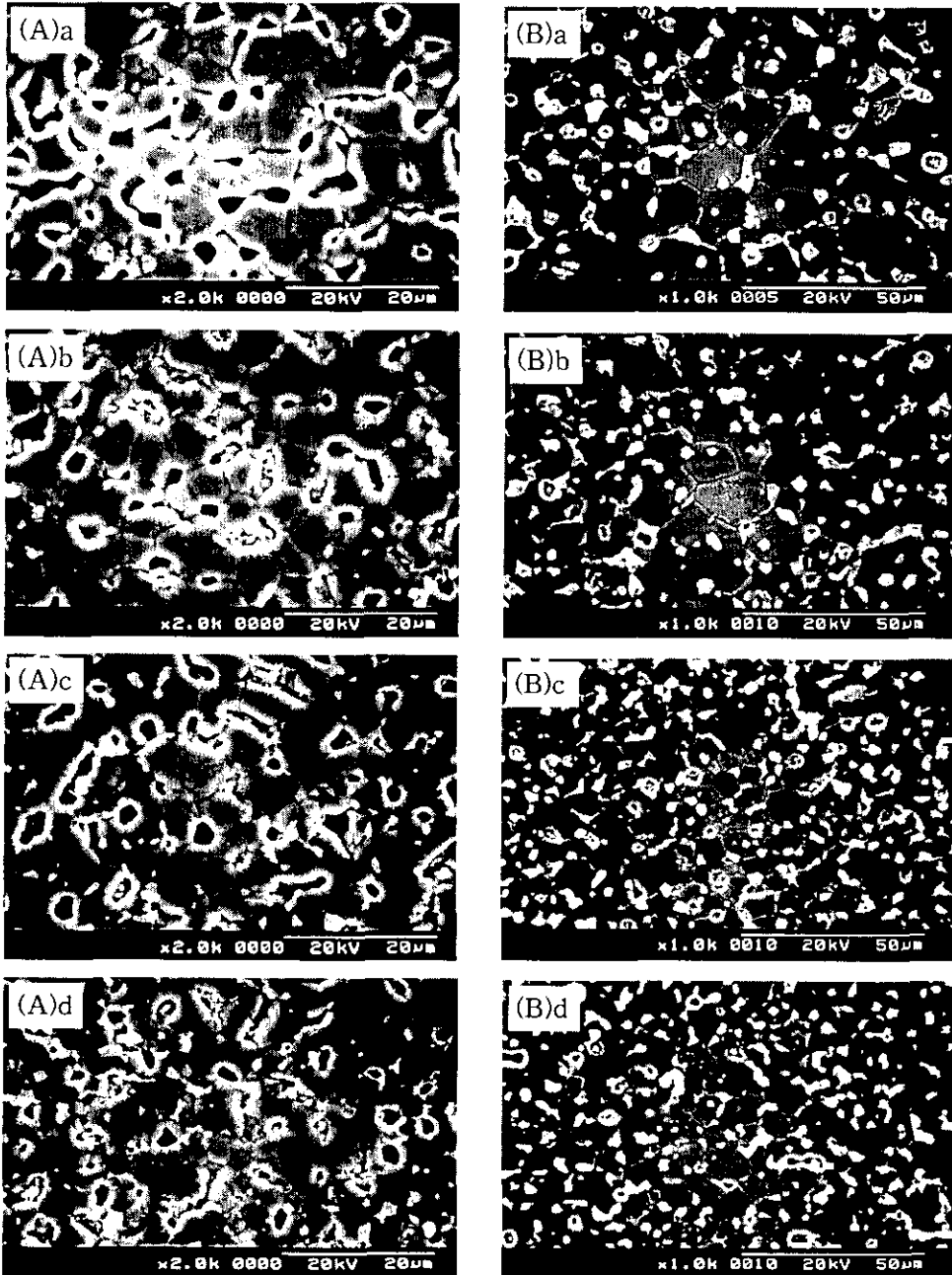


그림 1. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Er_2O_3 첨가량에 따른 ZPCE 세라믹스의 미세구조. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, d: 2.0 mol%.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCE ceramics with Er_2O_3 additive content sintered at 1300℃ and 1350℃. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, and d: 2.0 mol%.

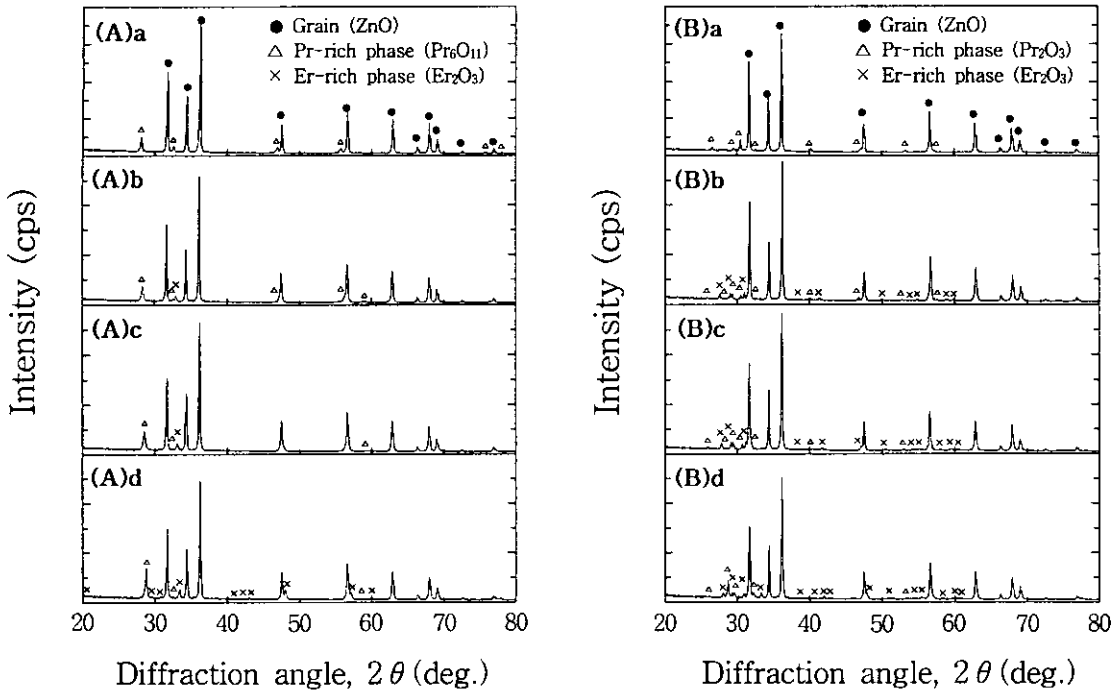


그림 2. 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE 세라믹스의 XRD. (A) 1300°C, (B) 1350°C, a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, d: 2.0 mol%.

Fig. 2. XRD of ZPCE ceramics with Er₂O₃ additive content sintered at 1300°C and 1350°C. (A) 1300°C, (B) 1350°C, a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, and d: 2.0 mol%.

SEM 사진이다. Er₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계 교차점, 특히 입계 교차점에 벌크 입간상이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간상은 그림 2에 나타난 X-선 회절분석으로부터 Er 과다상과 Pr 과다상이었으며, 두 상은 Er의 이온반경 (0.88 Å)과 Pr의 이온반경 (1.01 Å)이 Zn의 이온반경 (0.74 Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Er₂O₃와 Pr₆O₁₁가 입계로 편석하여 생긴 것으로 생각된다. Alles 등^[5]에 의하면 3성분계 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO 조성에서 Pr/Co 조성비가 1/50이면 1280°C에서, 1/20이면 1320°C에서, 1/4 이상이면 1350°C에서 액상 소결이 일어난다고 보고하였다. 따라서 본 논문에서는 Pr/Co=1/2이므로 1300°C에서의 Pr 과다상은 고상 소결에 의한 Pr₆O₁₁이며, 1350°C에서의 Pr 과다상은 액상 소결에 의한 Pr₂O₃인 것으로 밝혀졌다. SEM 사진에서 Pr 및 Er 과다상은 구분이 되지 않고, SEM 표면의 모든 입계 교차점에 존재하는 상에 대한 EDAX 결과는 동일했으며, 서로 혼재해 있는 벌크 입간상임을 그림 3에 나타난 EDAX 결과로부터 확

인할 수 있었다. 또한 각 소결온도에서 벌크 입간상의 Pr과 Er 상대분포를 비교하면 1300°C에서는 서로 비슷한 피이크이나, 1350°C에서의 Er 피이크가 상대적으로 낮아졌음을 확인할 수 있다. 따라서 액상 소결에 따라 Er이 크게 휘발한 것으로 보인다. 평균 결정립 크기는 Er₂O₃ 첨가량에 따라 1300°C에서 7.44, 6.96, 6.51, 5.62 μm 순으로 감소하였으며, 1350°C에서 18.36, 15.69, 9.61, 9.11 μm 순으로 역시 감소하였다. 이와 같이 Er₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 감소현상은 입계 및 입계 교차점에 존재하는 상 분포의 증가에 따른 퍼닝효과로 입계 이동이 억제되기 때문인 것으로 사료된다. ZPCE 세라믹스의 밀도는 Er₂O₃ 첨가량에 따라 1300°C에서는 4.91, 4.81, 4.92, 5.08 g/cm³로 0.5 mol%를 기준으로 증가경향을 나타냈다. 1350°C에서는 5.62, 5.69, 5.64, 5.35 g/cm³로 1300°C와는 달리 0.5 mol%를 기준으로 감소경향을 나타내었으며, 이론밀도 (5.78 g/cm³)의 93~98 %로서 1300°C에서보다 훨씬 높은 밀도였다. SEM 사진에서도 1300°C에서 소결된

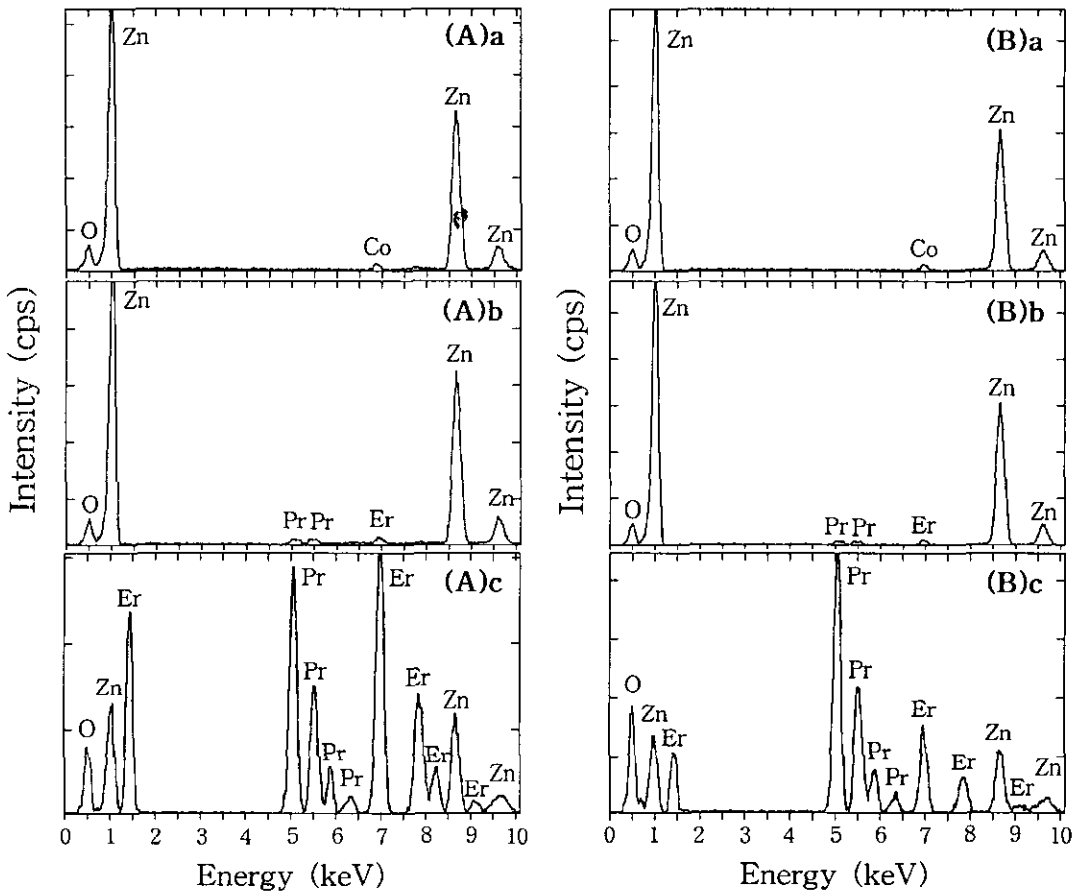


그림 3 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 2.0 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCE 세라믹스의 EDAX 분석. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: ZnO 결정립, b: 입계, c: 벌크 입간상.

Fig. 3 EDAX analysis of ZPCE ceramics containing 2.0 mol% Er₂O₃ sintered at 1300℃ and 1350℃. (A) 1300℃, (B) 1350℃, a: ZnO grain, b: grain boundary, and c: bulk intergranular phase.

세라믹스가 1350℃에서보다 기공이 훨씬 많음을 볼 수 있다. 이와 같이 1350℃에서 보다 높은 소결성은 보다 높은 결정립 성장 구동력과 액상소결에 기인한 것이다. 이러한 밀도 차이는 바리스타의 안정성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

3.2 전기적 성질

그림 4는 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 전류밀도-전계 (J-E) 특성을 나타낸 것이다. Er₂O₃ 첨가량에 따른 J-E 곡선들이 비교적 좁은 영역에 한정되어 있는 것에 비해 1350℃에서 소결된 바리스타의 경우, 곡선들이 흩어져 있어 1300℃에서보다 1350℃에서 소결된 바리스타의 J-E 특성이 Er₂O₃에 더 강하게 영향을 받음을 알 수 있다.

보다 세밀한 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 바리스타 전압 (V_{1mA})은 1300℃에서는 337.43~575.36 V/mm범위로, 1350℃에서는 8.85~324.72 V/mm의 범위로 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스타 시편의 일정두께 (여기서는 1 mm) 내에 전극 사이에 직렬로 연결된 입계 수가 많을수록 바리스타전압은 증가한다. 따라서 Er₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 V_{1mA}의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 의한 입계 수의 증가에 따른 것이다. 항복현상이 일어날 때 입계당 전압 (V_{gb})은 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 관계식으로 구할 수 있는데, 여기서 n은 입계의 수, D는 시편두께, d는 평균 결정립 크기이다. Er₂O₃ 첨가량에 따른 V_{gb}는 1300℃에서 2.51, 2.90, 2.98, 3.23

V/gb로 증가하여 일반적으로 알려진 2~4 V/gb에 잘 부합하나, 1350°C에서 0.16, 1.66, 2.22, 2.96 V/gb로 0.5 mol% Er₂O₃ 이하에서 다소 벗어났다. 1300°C에

서 소결된 ZPCE 바리스터의 비직선 지수는 Er₂O₃가 첨가되지 않은 경우, 3성분계만으로 29.66으로 30에 가까운 비교적 높은 비직선성을 나타내었다.

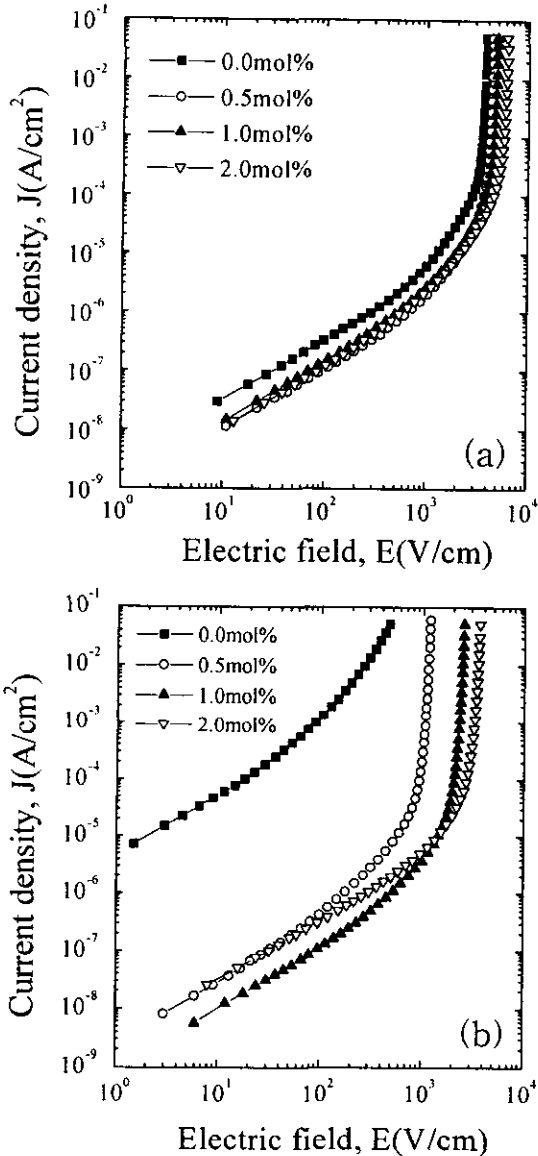


그림 4. 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 J-E 특성. (a) 1300°C, (b) 1350°C.

Fig. 4. J-E characteristics of ZPCE varistors with Er₂O₃ additive content sintered at 1300°C and 1350°C. (a) 1300°C and (b) 1350°C.

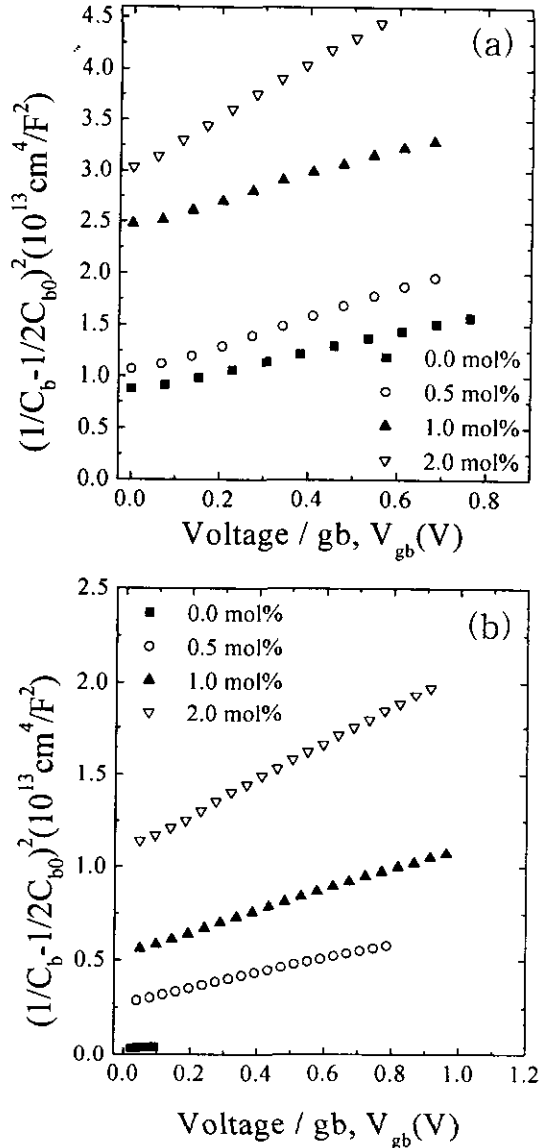


그림 5. 1300°C 및 1350°C에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$ vs. V_{gb} . (a) 1300°C, (b) 1350°C

Fig. 5. $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$ vs. V_{gb} of ZPCE varistors with Er₂O₃ additive content sintered at 1300°C and 1350°C. (a) 1300°C and (b) 1350°C

표 1. 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 I-V 및 C-V 특성 파라미터

Table 1. I-V and C-V characteristic parameters of ZPCE varistors with Er₂O₃ additive content sintered at 1300℃ and 1350℃.

Sintering temperature (℃)	Er ₂ O ₃ content (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _t (μ A)	N _d (10 ¹⁸ /cm ³)	N _t (10 ¹² /cm ²)	ϕ_b (eV)	t (nm)
1300	0.0	337.43	2.51	29.66	28.23	1.67	3.64	0.85	21.83
	0.5	416.25	2.90	52.78	9.75	1.21	2.90	0.74	23.93
	1.0	457.69	2.98	45.01	15.79	1.24	4.63	1.84	37.23
	2.0	575.36	3.23	44.88	19.16	0.65	2.67	1.17	41.31
1350	0.0	8.85	0.16	2.08	133.79	14.61	6.28	0.29	4.30
	0.5	105.80	1.66	34.83	7.38	4.10	5.08	0.67	12.40
	1.0	231.29	2.22	36.79	5.92	2.83	4.89	0.90	17.23
	2.0	324.72	2.96	29.87	13.25	1.50	3.66	0.95	24.39

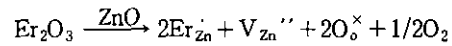
Er₂O₃가 첨가된 경우, 40 이상으로 크게 증가하였으며, 0.5 mol%를 기준으로 Er₂O₃ 첨가량에 따라 감소 경향을 나타내었다. 특히 0.5 mol% 첨가시 비직선 지수는 52.78로 4성분계임을 감안할 때 결코 작지 않은 값이며, Er₂O₃가 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제임을 알 수 있다. 누설전류도 역시 0.5 mol% 첨가시 가장 낮은 9.75 μ A였다. 따라서 Er₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 바리스터가 비직선 지수가 50을 넘고, 누설전류가 10 μ A 이하의 가장 우수한 I-V 특성을 나타냄을 알 수 있다.

한편 1350℃에서 소결된 ZPCE 바리스터의 비직선 지수는 Er₂O₃가 첨가되지 않은 경우, 1300℃의 경우와는 달리 비직선 지수가 2.08에 불과한 매우 나쁜 비직선성을 나타내었다. 그러나 Er₂O₃가 첨가된 경우, 1300℃의 경우와 유사하게 30 이상으로 크게 증가하였다. Er₂O₃ 첨가량에 따라 1300℃에서와는 달리 1.0 mol%를 기준으로 산형의 경향을 나타내었으며, 그 때의 비직선 지수는 36.79, 누설전류는 5.92 μ A의 I-V 특성을 나타내었다. 비록 비직선 지수는 1300℃의 경우보다는 작으나, 누설전류는 개선되었다.

그림 5는 1300℃ 및 1350℃에서 소결된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_{gb}$ 관계를 도시한 것이다. 자세한 C-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

ZnO 결정립의 도너는 격자간 야연 (Zn_i), 산소공공 (V_o), Zn과 치환된 불순물 (D_{Zn}) 등인데, 도너농도 (N_d)는 일반적으로 $\sim 10^{18}$ cm⁻³ 정도이다. 1300℃에

서, Er₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 N_d가 감소하는 경향을 나타내었다. 아마도 이것은 ZnO 내에 존재하는 한계 고용량의 Er이 아래와 같은 결합반응식에 따라 Zn과 치환과정에서 발생하는 산소분압 (P_{O₂})의 증가에 따른 결과로 생각된다.



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. 1300℃에서 계면상태밀도 (N_t)는 Er₂O₃ 첨가량과는 특별한 관계가 없는 것 같으며, 장벽높이 (ϕ_b)도 N_t와 같은 경향을 나타내었다. 이에 반해, 1350℃에서는 Er₂O₃ 첨가량에 따라 도너농도는 1300℃의 경우와 같은 경향을 나타내었다. 그리고 N_t는 $(6.30 \sim 4.20) \times 10^{12}$ /cm² 범위로 감소하였고, ϕ_b 는 0.29 ~ 1.11 eV 범위로 N_t와는 상반되게 증가경향을 나타내었다. 공핍층 폭 (t)은 Er₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 두 소결온도 모두에서 증가경향을 나타내었다. 이것은 도너농도 감소에 따른 결과로 생각된다.

4. 결 론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃로 구성되는 4성분계 바리스터에 Er₂O₃ 첨가량을 0.0~2.0 mol%로 변화시켜 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 첨가된 Er_2O_3 는 ZnO 결정립 내에 미량의 한계 고용량을 제외하고는 입계 및 입계교차점으로 편석하여 Er 과다상을 생성하였으며, Pr 과다상과 혼재되어 있는 벌크 입간상을 형성하였다.
- 2) Er_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 Er 과다상의 분포는 증가하였고, 그로 인해 평균 결정립 크기는 1300°C 에서는 $7.44\sim 5.62\ \mu\text{m}$ 범위로, 1350°C 에서는 $18.36\sim 9.11\ \mu\text{m}$ 범위로 감소하였다.
- 3) ZPCE 세라믹스의 밀도는 1300°C 에서는 $4.91\sim 5.08\ \text{g/cm}^3$ 범위로 $0.5\ \text{mol}\%$ 를 기준으로 증가 경향을, 1350°C 에서는 $5.62\sim 5.69\ \text{g/cm}^3$ 범위로 $0.5\ \text{mol}\%$ 를 기준으로 감소 경향을 나타내었다. 1350°C 에서의 액상소결에 의한 세라믹스는 1300°C 에서 고상소결에 의한 세라믹스보다 훨씬 치밀하였다.
- 4) 비직선 지수는 전체적으로 Er_2O_3 첨가시 크게 증가하였으며, 1300°C 의 경우, $0.0\ \text{mol}\%$ 에서 29.66이었으나, $0.5\ \text{mol}\%$ 에서 4성분계로는 매우 높은 52.78로 가장 높았고, 1350°C 의 경우, $0.0\ \text{mol}\%$ 에서 2.08로 매우 낮았으나, $1.0\ \text{mol}\%$ 에서 36.79로 가장 높았다.
- 5) 누설전류는 전체적으로 Er_2O_3 첨가시 크게 감소하였으며, 1300°C 의 경우, $0.0\ \text{mol}\%$ 에서 $28.23\ \mu\text{A}$ 이었으나, $0.5\ \text{mol}\%$ 에서 $9.75\ \mu\text{A}$ 로 가장 낮았고, 1350°C 의 경우, $0.0\ \text{mol}\%$ 에서 $133.79\ \mu\text{A}$ 로 매우 높았으나, $1.0\ \text{mol}\%$ 에서 $5.92\ \mu\text{A}$ 로 가장 높았다.

이상의 결론에서 Er_2O_3 는 ZPCE 바리스터의 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제임을 확인하였고, $\text{ZnO}-0.5\ \text{mol}\%\ \text{Pr}_6\text{O}_{11}-1.0\ \text{mol}\%\ \text{CoO}-0.5\ \text{mol}\%\ \text{Er}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스는 차세대 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 개발에 매우 유용한 기본조성물로 사용될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] -ノ瀬 昇, “電子セラミクス,” 오ーム社, pp. 90~93, 1985.
- [2] 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. 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] A. B. Alles and V. L. Burdick, “The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr_6O_{11} -Based ZnO Varistors,” J. Appl. Phys., Vol 70, pp. 6883~6890, 1991.
- [5] A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, “Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxides-Based Zinc Oxides Varistors,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
- [6] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, “Micro Structure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
- [7] 남춘우, 정순철, 이외천, “ Y_2O_3 첨가에 따른 $\text{ZnO}:\text{Pr}$ 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- [8] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
- [9] 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.
- [10] 남춘우, 박춘현, 윤한수, “ $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{CeO}_2$ 계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, pp. 1025~1032, 1999.
- [11] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Microstructure and Varistor Properties of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Nd}_2\text{O}_3$ Based Ceramics,” J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271~274, 2000.
- [12] C.-W. Nahm, C. H. Park, and H. S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ Based Varistors,” J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725~727, 2000.
- [13] C.-W. Nahm, “ Pr_6O_{11} -Based ZnO Ceramic Varistors Doped with Er_2O_3 Having a High Stability under Continuous d.c. Stress,” J. Mat. Sci. Lett., submitted.
- [14] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Effect of

- Er_2O_3 Addition on the Microstructure, Electrical Properties, and Stability of Pr_6O_{11} -based ZnO Ceramic Varistors," J. Mat. Sci., submitted.
- [15] C.-W. Nahm and H.-S. Yoon, "The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of Dy_2O_3 Doped Pr_6O_{11} -Based ZnO Varistors," J. Eur. Ceram. Soc., submitted.
- [16] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
- [17] L. Hozer, "Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, pp. 21~22, 1994.
- [18] 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.