

Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 전기적 성질

Electrical Properties of Zn-Pr-Co-Cr-Er Oxides-based Varistors

남춘우, 류정선

(Choon-Woo Nahm, Jung-Sun Ryu)

Abstract

The electrical properties of varistors consisting of Zn-Pr-Co-Cr-Er oxides were investigated in the Er_2O_3 content range of 0.0 to 2.0 mol%. The varistors without Er_2O_3 exhibited a relatively low nonlinearity, which was 14.24 in the nonlinear exponent and 21.47 μA in the leakage current. However, the varistors with Er_2O_3 sintered at 1335°C for 1h exhibited very high nonlinear exponent of 70, in particular, reaching a maximum value of 78.05 in 2.0 mol% Er_2O_3 , and those sintered at 1335°C for 2h exhibited the nonlinear exponent close to 50, in particular, reaching a maximum value of 52.76 in 0.5 mol% Er_2O_3 . The others except for 0.5 mol% Er_2O_3 -added varistors exhibited very high instability resulting in a thermal runaway within a short time, even a weak DC stress. Increasing soaking time decreased the nonlinearity, but increased the stability. The varistors containing 0.5 mol% Er_2O_3 sintered for 2h exhibited excellent stability, in which the variation rate of the varistor voltage and nonlinear exponent was -1.70% and -7.15%, respectively, under more severe DC stress such as (0.80 $V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.85 $V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.90 $V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.95 $V_{1\text{mA}}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.95 $V_{1\text{mA}}/150^\circ\text{C}/12\text{h}$).

Key Words : Er_2O_3 , Nonlinear exponent, Leakage current, DC stress, Thermal runaway, Stability

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 비직선성 유발 산화물, 비직선성 개선 산화물, 노화개선 산화물 등 여러 가지 특성을 향상시킬 수 있는 산화물을 첨가하여 제작된 반도체 전자 세라믹스이다 [1]. ZnO 바리스터는 인가 전압에 따라 저항이 변하는 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내는 비직선 저항소자이다 [2]. 이와 같은 전기적 특성을 이용하여 다양한 양상

의 써지로부터 전자기기 및 통신설비에서 발·변·송·배전계통의 전력설비 및 전철차량에 이르기까지 ZnO 바리스터는 널리 사용되고 있다 [2-3]. ZnO 바리스터는 실계통에서 피보호 소자나 시스템에 병렬로 접속되어 상시에는 미소전류만 흐르는 절연체로 동작하지만, 써지가 침입하면 흡수하여 대지로 방전시킨다. 오늘날 시스템의 대부분이 외형적으로는 소형화, 경량화되고, 기능적으로는 반도체화로 고성능화되었지만, 그에 따른 전자기기나 설비의 절연내력은 필연적으로 저하되고, 저전압 동작에 따른 내서지력이 저하하여 써지로부터 보호 필요성이 한층 커졌다. 이런 이유로 전기적 특성이 우수한 바리스터를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있고, 최근에는 비직선 형성 산화물 Pr_6O_{11} 를 첨가시킨 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 우리나라에서 활발

동의대학교 전기공학과

(부산광역시 부산진구 가야동 산 24 번지)

Fax: 051-890-1664

E-mail: cwnahm@dongeui.ac.kr)

2001년 1월 15일 접수, 2001년 2월 12일 1차심사완료

2001년 4월 2일 2차심사완료

히 진행되고 있다 [4-12]. ZnO-0.5 Pr₆O₁₁-1.0 CoO 계 세라믹스에 Er₂O₃와 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 1300°C 부근에서 소결시에는 비직선 지수는 40 정도로 높으나 치밀성이 좋지 않아 안정성이 낮고, 1350°C에서 소결시 비직선 지수는 35정도로 떨어지거나 안정성이 매우 향상되는 것으로 보고되었다 [8-10]. 대체로 비직선 지수와 안정성은 상반관계를 나타내었다. 그러므로 높은 비직선성과 안정성을 갖는 바리스터를 제조하기 위해서는 다양한 실험이 이루어져야 할 것이다.

본 논문에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Er₂O₃로 구성되는 ZPCCE계 바리스터의 Er₂O₃ 첨가량 및 소결시간에 따라 미세구조 및 비직선성과 안정성을 조사하여 실용 가능성을 탐색하고자 한다.

2. 실험 방법

순도가 99.9%인 시료를 (98.0-x) mol% ZnO, 0.5 mol% Pr₆O₁₁, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr₂O₃, x mol% Er₂O₃ (x=0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성에 따라 10 μg의 오차범위까지 정확히 평량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 골고루 혼합하여 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 1335°C에서 1~2시간 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 접촉이 되게 하였다.

V-I 특성은 Keithley 237 V-I SMU를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로 정의하였고, 누설전류 (I_ℓ)는 0.80 V_{1mA}에서 전류로 정의하였다. 그리고 비직선 지수 (α)는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 관계식으로부터 구하였다 [1]. 여기서 E₁과 E₂는 각각 J₁=1 mA/cm²와 J₂=10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

DC 스트레스에 따른 안정성을 평가하기 위해서 다음과 같은 각각의 연속적인 DC 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스-0.80 V_{1mA}/90°C/12h
- 2차 스트레스-(0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h).
- 3차 스트레스-(0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h).
- 4차 스트레스-(0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/12h).
- 5차 스트레스-(0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/150°C/12h).

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. DC 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수 (K_T)는 $I_\ell = I_{\ell 0} + K_T t^{1/2}$ 와 같은 식으로 구하였다 [13]. 여기서 I_ℓ은 시간 t에서 누설전류, I_{ℓ0}는 t=0에서 I_ℓ이다.

전기적 측정을 완료한 후, 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 에칭한 후, 표면을 100 Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기 (d)는 선형교차기법 [14]에 의한 식, $d = 1.56 C_{\text{eff}} / M N_{\text{eff}}$ (C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정하였다. 세라믹스의 밀도 (ρ_m)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho = W \rho_0 / (W - W_0)$ (ρ₀는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W₀는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZPCCE 세라믹스의 Er₂O₃ 첨가량 및 소결시간에 따른 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Er₂O₃ 첨가량이 증가할수록 기공은 증가하고, 소결시간이 증가함에 따라 기공이 감소함을 알 수 있다. 치밀성이 낮은 바리스터는 나중에 언급될 안정성에 큰 영향을 미치게 된다. 밀도, 기공율, 수축율, 결정립 크기 등의 상세한 미세구조적 파라미터를 표 1에 나타내었다. Er₂O₃ 첨가량에 따른 밀도는 소결시간이 1시간인 경우 5.30~4.76 g/cm³ 범위로, 2시간인 경우 5.46~4.95 g/cm³ 범위로 각각 감소하였다. 0.5

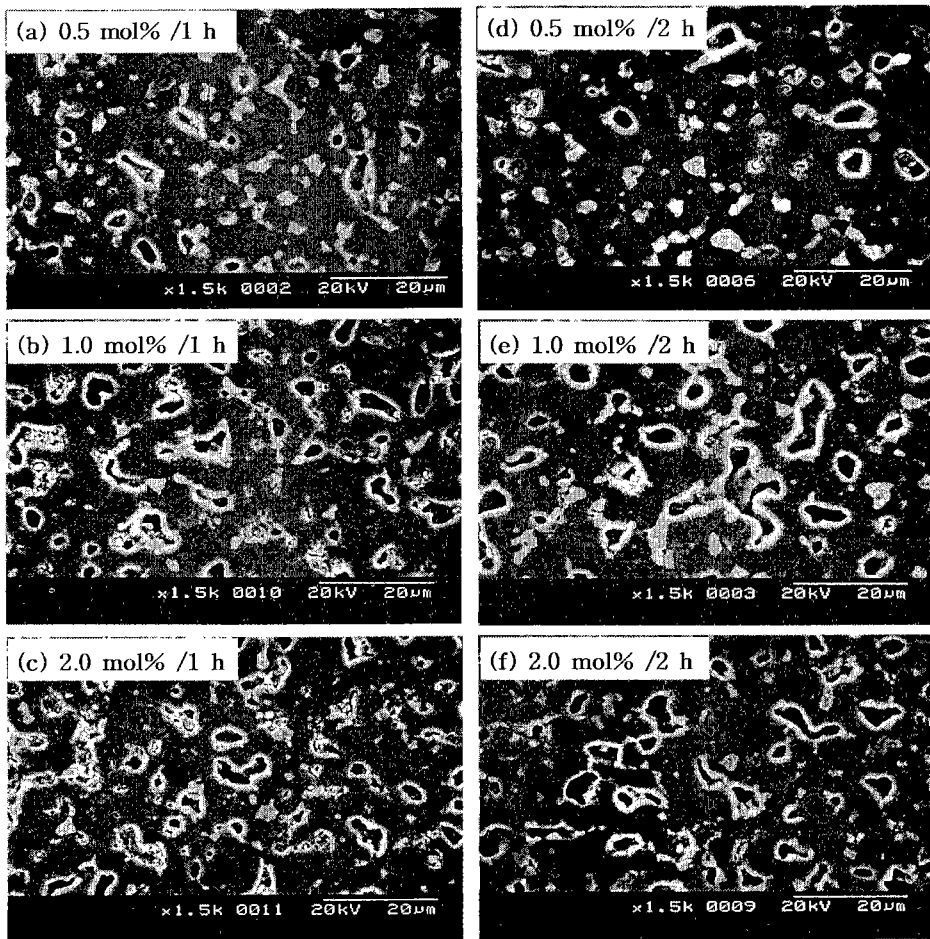


그림 1. Er_2O_3 첨가량 및 소결시간에 따른 ZPCCE 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCE ceramics with Er_2O_3 content and soaking time.

mol%를 제외하고는 소결시간에 관계없이 이론밀도 (5.78 g/cm^3) [15-18]의 90%에 미치지 못하는 낮은 밀도를 나타내었다. 평균 결정립 크기는 Er_2O_3 첨가량에 따라 소결시간이 1시간인 경우 $8.45 \sim 4.29 \mu\text{m}$, 소결시간이 2시간인 경우 $9.67 \sim 5.67 \mu\text{m}$ 범위로 각각 감소하였다. 이와 같이 Er_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 평균 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. Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-}\text{Er}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스와 비교시 전반적으로 소결성은 조금 낮은 편이었다.

그림 2는 ZPCCE 바리스터의 전계-전류밀도 ($E-j$) 특성을 나타낸 것이다. 상세한 $V-I$ 특성 파라미터를 표 2에 나타내었다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 Er_2O_3 첨가량의 증가에 따라 소결시간이 1시간인 경우 $301.62 \sim 531.72 \text{ V/mm}$, 소결시간이 2시간인 경우 $211.18 \sim 442.52 \text{ V/mm}$ 의 범위로 증가하였다. 대략 소결시간당 100 V/mm 정도 감소하였다. 인가전압의 대부분은 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 일정두께내에 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 입계당 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

표 1. Er_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCE 세라믹스의 미세구조 파라미터.

Table 1. Microstructural parameters of ZPCCE ceramics with Er_2O_3 content.

Sintering condition (°C)	Er_2O_3 content (h) (mol%)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	S (%)	P (%)	
1335	1	0.0	10.86	5.35	18.10	7.44
		0.5	8.45	5.30	17.71	8.30
		1.0	6.61	4.78	14.63	17.30
	2	2.0	4.29	4.76	14.24	17.65
		0.5	9.67	5.46	18.36	5.54
		1.0	7.13	4.97	15.76	14.01
	2.0	5.67	4.95	15.69	14.36	

결정립 크기이다. ZPCCE 바리스터의 V_{gb} 는 Er_2O_3 첨가량 및 소결시간에 관계없이 2~3 V/gb 범위로써 일반적으로 Bi_2O_3 계에서 잘 알려진 2~4 V/gb에 부합하였다. Er_2O_3 가 첨가되지 않은 ZPCCE 바리스터의 비직선 지수 (α)는 14.24, 누설전류는 21.47 μA 로 낮은 비직선성을 나타내었다. 그러나 Er_2O_3 가 첨가된 경우, 비직선 지수는 소결시간에 관계없이 현저한 증가를 나타내었다. Er_2O_3 가 비직선성을 향상시키는 첨가제라는 것은 이미 ZPCE 바리스터에서도 확인 되었지만 Cr_2O_3 가 첨가된 바리스터에서도 같은 결과를 나타냄으로서 더욱 분명해졌다. 1시간 소결된 0.5 mol% Er_2O_3 첨가의 경우, α 는 Pr_6O_{11} 계에서도 흔하지 않는 70에 가까운 매우 높은 비직선성을 보였으며, 특히 Er_2O_3 가 2.0 mol% 첨가시 78에 이르는 최대치를 나타내었다. 2시간 소결된 경우, α 는 1시간의 경우보다는 낮지만 52.76에 가까운 높은 비직선성을 나타내었으며, Er_2O_3 가 0.5 mol% 첨가시 최대치 52를 나타내었다.

한편 누설전류 (I_l)는 소결시간이 1시간인 경우 5 μA 이하로 낮지만 Er_2O_3 가 0.5 mol% 첨가시에 1.92 μA 로 매우 낮은 값을 나타내었다. 일반적으로 α 값이 높으면 I_l 은 낮아지지만, 2.0 mol% Er_2O_3 가 첨가된 바리스터가 0.5 mol% 첨가된 것보다 α 가 높음에도 불구하고 I_l 은 오히려 높다. 이러한 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. 저전압 인가시 순방향 바이어스된 ZnO 결정립의 전도대에서 전자가 열전자 방출기구로 입계부위의 전위장벽을 넘어 가는 (over through) 전자가 대부분이지만 입간층내의 포획준위를 호핑기구로 역바이어스된 ZnO 결정립의 전도대로 전송되는 비율이 증가할 때는 누설전류가

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

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

Sintering condition (°C)	Er_2O_3 content (h) (mol%)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_l (μA)	
1335	1	0.0	135.54	1.47	14.24	21.47
		0.5	301.62	2.55	70.53	1.92
		1.0	424.40	2.81	69.34	4.73
	2	2.0	531.72	2.28	78.05	2.98
		0.5	211.18	2.04	52.76	2.54
		1.0	349.36	2.49	46.69	5.39
	2.0	442.52	2.51	49.92	3.38	

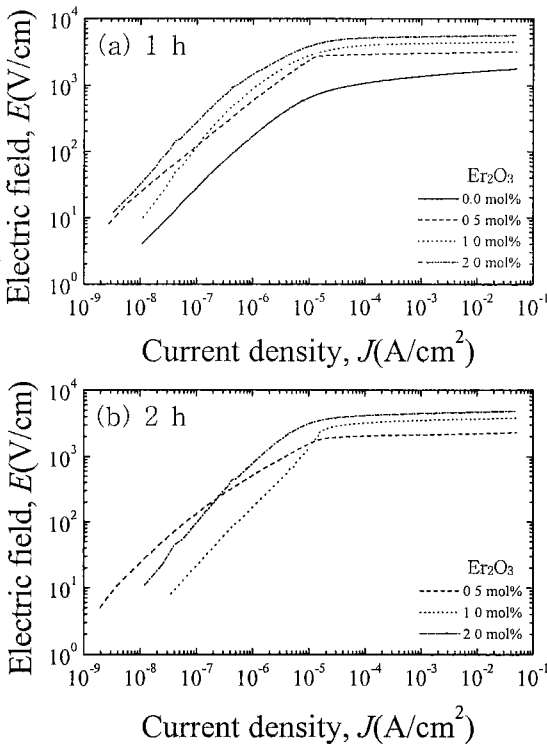


그림 2. Er_2O_3 첨가량 및 소결시간에 따른 ZPCCE 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 2. E-J characteristics of ZPCCE varistors with Er_2O_3 content and soaking time.

증가하는 요인이 되므로 α 값이 높아도 I_e 이 증가하는 결과를 가져온다. 소결시간이 2시간인 경우 1시간의 경우보다 높은 I_e 값을 나타냄으로서 α 값도 낮아져서 결과적으로 소결시간의 증가는 미세구조적으로 치밀성은 향상시키지만 전기적으로 비직선성을 감소시키는 결과를 가져다줄 수 있다.

그림 3은 ZPCCE 바리스터의 안정성을 조사하기 위해서 DC 스트레스 인가동안 누설전류의 변화를

나타낸 것이다. 바리스터 특성을 조사함에 있어서 비직선성과 더불어 안정성 조사는 매우 중요하다. 1시간 소결된 Er_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 바리스터나 가장 높은 비직선 지수를 나타내는 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 1차 스트레스에서 열폭주 (thermal runaway) 현상을 나타냄으로서 안정성이 매우 낮음을 알 수 있다. 이것은 기공율이 15% 이상의 저밀도에 의한 입계 수의 감소로 단위 입계당 전류밀도의 증가에 기인한 것이다. 따라서 저밀도의 세라믹 바리스터는 기본적으로 아무리 비직선성이 우수해도 쉽게 노화가 일어날 것이다. 이에 반해서 0.5 mol% Er_2O_3 첨가시의 안정성은 비교할 수 없을 정도로 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 이것은 밀도가 5.30 g/cm^3 , 기공율이 8.30%로 치밀성이 상대적으로 높고, 누설전류도 $1.92 \mu\text{A}$ 로 크게 낮아졌기 때문이다. 1, 2, 3차 스트레스까지는 누설전류 변화가 적고 스트레스 인가동안 거의 일정한 것으로 나타났다.

이 바리스터의 스트레스에 따른 노화율 계수 (K_T)를 표 3에 나타내었다. 스트레스 조건이 가혹해짐에 따라 K_T 가 점점 증가하고, 4차 스트레스에서는 누설전류가 큰 폭으로 증가하였으며, $K_T = 27.42 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 로 급격히 증가하였고, 5차 스트레스에서는 $K_T = 161.12 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 로 4차 스트레스의 경우보다 무려 6배 정도로 크게 증가하였다. 그림에서도 누설

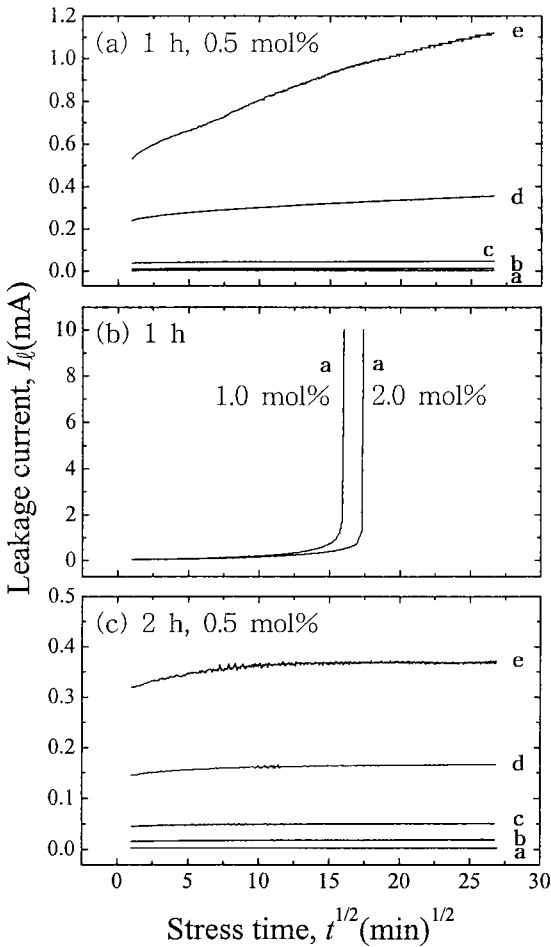


그림 3. ZPCCE 바리스터의 Er_2O_3 첨가량과 소결시간에 따른 DC 스트레스 인가 동안 누설전류
a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 3. Leakage current of ZPCCE varistors during DC stress with Er_2O_3 content and soaking time
a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

표 3. 0.5 mol% Er_2O_3 첨가된 ZPCCE 바리스터의 소결시간에 따른 DC 스트레스 동안 노화율 계수.

Table 3. Degradation rate coefficient during DC stress according to soaking time of ZPCCE varistors with 0.5 mol% Er_2O_3 .

Sintering condition (°C)	Er_2O_3 content (mol%)	Stress conditions	K_T ($\mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$)
1335	0.5	1st	-0.002
		2nd	0.59
		3rd	1.75
		4th	27.42
		5th	161.12
1335	0.5	1st	0.07
		2nd	0.76
		3rd	0.98
		4th	3.46
		5th	6.28

전류 증가율이 큼을 알 수 있다. 그러나 3차 스트레스도 결코 약한 스트레스는 아니며, 특히 비직선이 크기 때문에 써지 흡수기에는 충분히 실용 가능할 것으로 판단된다. 한편 2시간 소결된 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가의 경우, 비직선성은 1시간의 경우보다 크게 저하되었지만 5차 스트레스에서조차 $K_T = 6.28 \mu A \cdot h^{-1/2}$ 에 불과하다. 이와 같이 상대적으로 높은 안정성을 나타내는 것은 누설전류가 1시간의 경우보다 33% 크지만 여전히 2.54 μA 로 낮고, 밀도가 1시간의 것보다 3% 큰, 높은 치밀성에 기인한 것으로 사료된다.

그림 4는 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCCE 바리스터의 소결시간별 DC 스트레스후의 V-I 특성 파라미터 변화율을 나타낸 것이다. 자세한 변화율의 값은 표 4에 나타내었다.

V-I 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 바리스터 전압 변화율 (% ΔV_{ImA})은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 일반적으로 상용의 바리스터의 경우 0.85 $V_{ImA}/85^\circ C/1000h$ 조건에서 % $\Delta V_{ImA} \leq 10\%$ 로 규정하고 있다. 스트레스에 따른 바리스터 전압의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 절대적으로 % ΔV_{ImA} 이 작아야만 한다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 전 스트레스 범위에서 2시간 소결의 % ΔV_{ImA} 가 1시간의 경우보다 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 5차 스트레스에서 % $\Delta V_{ImA} = -1.70\%$ 에 불과하지만 1시간의 경우에는

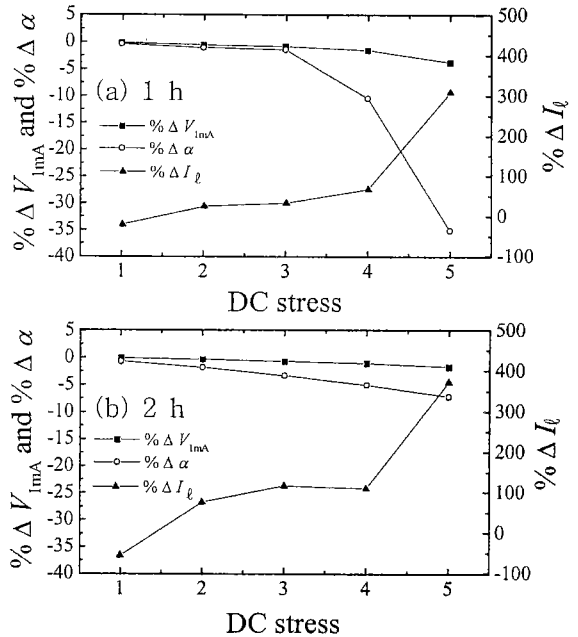


그림 4. 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCCE 바리스터의 소결시간별 DC 스트레스에 따른 V-I 특성 파라미터 변화.

Fig. 4. Variation rates of V-I characteristic parameters as a function of DC stress according to soaking time of ZPCCE varistors with 0.5 mol% Er₂O₃.

표 4. 0.5 mol% Er₂O₃ 첨가된 ZPCCE 바리스터의 소결시간에 따른 DC 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화.

Table 4. Variation of V-I characteristic parameters before and after various DC stress according to soaking time of ZPCCE varistors with 0.5 mol% Er₂O₃.

Sintering condition	Er ₂ O ₃ content	Stress condition	V _{ImA}	% ΔV_{ImA}	α	% $\Delta \alpha$	I _ℓ	% ΔI_{ℓ}
($^\circ C$)	(h)	(mol%)	(V/mm)				(μA)	
1335	1	before	301.62	0	70.53	0	1.92	0
		1st	301.16	-0.15	70.25	-0.40	1.50	-21.88
		2nd	299.81	-0.60	69.74	-1.12	2.38	23.96
		3rd	299.03	-0.85	69.52	-1.43	2.54	32.14
		4th	297.05	-1.52	63.16	-10.45	3.21	67.19
	5th	290.24	-3.77	45.78	-35.09	7.84	308.33	
	2	before	211.18	0	52.76	0	2.54	0
		1st	210.93	-0.12	52.38	-0.72	1.10	-56.69
		2nd	210.37	-0.38	51.81	-1.80	4.45	75.20
		3rd	209.66	-0.72	51.01	-3.32	5.49	116.14
4th		208.95	-1.06	50.09	-5.06	5.31	109.06	
5th	207.60	-1.70	48.99	-7.15	11.97	371.26		

-3.77%로서 2배 이상 쿨을 알 수 있다

한편 비직선 지수는 1시간 소결의 경우에 4차 스트레스에서 급격한 변화율을 나타내었고, 5차 스트레스에서는 $\alpha = 45.78$ 로 감소되는 더욱 큰 변화를 보였다. 이에 반해서 2시간 소결의 경우, 상대적으로 비직선 지수 변화율 ($\% \Delta \alpha$)이 훨씬 작은 것으로 나타남으로서 안정성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물로 구성되는 5성분계의 ZPCCE계 바리스터에 Er_2O_3 첨가량을 0~2.0 mol%, 소결시간을 1~2시간으로 변화시켜 바리스터의 전기적 성질 및 안정성을 조사하였다.

세라믹스의 치밀성은 Er_2O_3 첨가량이 증가할수록 낮아졌고, 소결시간이 증가함에 따라서 높아졌다.

바리스터의 비직선 지수는 1시간 소결된 경우 Er_2O_3 첨가량에 관계없이 70에 가까운 높은 값을 나타내었다. 특히 Er_2O_3 가 2.0 mol% 첨가시 78.05로 가장 높았다. 누설전류는 Er_2O_3 첨가량이 0.5 mol%에서 1.92 μA 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 2시간 소결된 바리스터는 1시간 소결된 경우보다 비직선성이 저하되는 결과를 나타내었다. 비직선 지수는 1시간의 경우보다 20 정도 감소된 50 정도였지만, 높은 값을 유지하였다. Er_2O_3 첨가량이 0.5 mol%인 경우를 바리스터를 제외하고는 상대적으로 낮은 스트레스에서도 열폭주를 나타내는 낮은 안정성을 나타내었다. 0.5 mol% Er_2O_3 가 첨가된 바리스터의 안정성을 소결시간에 따라 분석한 결과, 2시간 소결된 바리스터가 5차 DC 스트레스(0.80 $V_{1\text{mA}}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.85 $V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.90 $V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.95 $V_{1\text{mA}}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$)+(0.95 $V_{1\text{mA}}/150^\circ\text{C}/12\text{h}$)에서 바리스터 전압 변화율이 -1.70%, 비직선 지수 변화율이 -7.15%를 나타냄으로서 1시간의 경우보다 높은 안정성을 나타내었다. 비록 1시간 소결된 바리스터보다 비직선성은 다소 낮아졌지만 상대적으로 높은 치밀성에 기인하는 것으로 생각되는 높은 안정성 때문에 응용 가능성이 한층 높은 것으로 사료된다.

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-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] 남춘우, 정순철, 이오천, “ 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. Yoo “Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ Based Ceramics,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [7] C.-W. Nahm and C.-H. Park. “Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with Y_2O_3 ,” J. Mater. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.
- [8] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [9] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Effect of Er_2O_3 Addition on the Microstructure, Electrical Properties, and Stability of Pr₆O₁₁-Based ZnO Ceramic Varistors,” J. Mater. Sci., Vol. 36, pp. 1671-1679, 2001.
- [10] C.-W. Nahm, “The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of Dy₂O₃ Doped Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors,” J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 545-553, 2001.
- [11] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 735-744, 2000.
- [12] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ry “The Nonlinear Properties and d.c Degradation Characteristics of ZPCCE Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, pp. 393-395, 2001.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] ファインセラミックス 編集委員編, "ファインセラミックス 사전," 技報堂出版, pp. 70.
- [16] T. Senda and R. C. Bradat, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 73, pp. 106-114, 1990.
- [17] B.-S. Chiou and M.-C. Chung, "Effect of Copper Additive on the Microstructure and Electrical Properties of Polycrystalline Zinc Oxide," *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 3363-3368, 1992.
- [18] S. I. Nunes and R. C. Bradat, "Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ Ceramics with Al₂O₃ Addition," *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 73, pp. 106-114, 1990.