

## ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 안정성에 관한 연구

### A Study on the Stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Varistors

남 춘 우  
Choon-Woo Nahm

#### Abstract

The stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors was investigated with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content of the range 0.0 to 2.0 mol%. All varistors sintered at 1300°C exhibited the thermal runaway within short times, even under weak d.c. stress. As a result, these varistors were completely degraded. On the contrary, the stability of varistors sintered at 1350°C was far better than that of 1300°C. In particular, the varistor added with 0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which the nonlinear exponent is 34.83 and the leakage current is 7.38 μA, showed a excellent stability, which the variation rate of the varistor voltage, the nonlinear coefficient, and the leakage current is below 1%, 2%, and 3.5%, respectively, even 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). Consequently, it is estimated that the ZnO-0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors will be used to develop the advanced Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors having the high performance and stability in future.

**Keywords(중요용어)** : Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (희토류계 에르븀 산화물), Stability (안정성), Nonlinear exponent (비직선지수), Leakage current (누설전류), 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

전자기술의 발전은 가전기기, 산업기기, 정보통신기기, 컴퓨터 시스템 등과 같은 전자기기의 소형화, 경량화, 저소비 전력화, 다기능화, 고속화 등을 가능하게 하였다. 최근의 멀티미디어 기기의 보급은 가히 비약적이다. 전자기기는 반도체 부품 및 기기의 소형화, IC화, 고밀도 실장화가 이루어지면서 필연적으로 저전압 동작, 저내전압이 따르게 된다. 여기에 전원선, 전화선, 통신선, 제어선을 따라 침입하는 중

래와 동일한 과도이상전압 및 임펄스성 뇌썩지나 개폐썩지에 대해서 전자기기의 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번이 발생하고 있다. 오늘날 전자기기를 뇌썩지로부터 보호하는 것은 절박한 과제중의 하나이다. 썩지 대책으로서는 소형화, 경량화, 경제성 측면에서 볼 때 기기의 내전압 증가보다는 바리스터를 사용하는 것이 보다 효과적이다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성을 가지고 있어서 과도이상전압이나 뇌썩지로부터 전자장치 및 전자회로 시스템을 보호하는 썩지 흡수기로서 뿐만 아니라, 발·변·송·배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 피뢰기의 핵심소자로 널리 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>.

오늘날 거의 모든 분야에 응용되고 있는 ZnO 바리스터는 1968년 일본의 마쯔시다 전기의 마쓰야마 등<sup>3)</sup>에 의해 개발되어진 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반드시 첨가된 바리스터를 근간으로하며, 그 후 첨가물, 소결공정 등에 관

\* 동의대학교 전기공학과

(부산시 진구 가야동 산 24 번지,

Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664

E-mail : cwnahm@hyomin.dongueui.ac.kr)

2000년 2월 21일 접수, 2000년 8월 2일 심사완료

한 연구가 다양하게 이루어짐으로 인해 그 특성도 우수한 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 산화물로서는 비교적 용점(825℃)이 낮아 액상소결시 Bi가 휘발하여 조성비 변화에 따른 특성의 변화를 가져온다는 점, 액상 개재에 따른 첨가물간의 반응이 활발하여 많은 상을 생성시킨다는 점, 그로 인해 전기적으로 불필요 상으로 인해 일정 부피내에 유효 입계 수의 감소로 써지흡수 능력의 약화를 초래한다는 점, 그리고 여러 특성을 개선시키는데 10여 가지 이상의 첨가물을 필요로 한다는 점 등의 문제점이 있다.

최근에는 상기의 문제점을 해결하려는 방법의 하나로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대신 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>을 첨가시킨 Pr계 ZnO 바리스터에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>[3-7]</sup>. 그러나 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 대부분의 연구는 조성물이 대개 ZnO, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CoO로 구성된 3성분계에 한정된 것이며<sup>[3-5]</sup>, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대한 연구 보고는 매우 미미한 상태이고, 특히 바리스터의 응용 측면에서 가장 중요하다고 할 수 있는 안정성에 대한 연구<sup>[8-10]</sup>는 더욱 미미하다. 이미 본 저자는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터가 4성분계에서도 우수한 I-V 특성을 가진다는 것을 보고한 바 있다<sup>[10,11]</sup>.

본 연구에서는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계(ZPCE) 바리스터의 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 I-V 특성의 안정성을 조사하여 차세대 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 개발에 활용하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 ZPCE 바리스터 제작

순도가 99.9%인 시료물 (98.5-x) mol% ZnO + 0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 1.0 mol% CoO + x mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료물 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료물계의 2 wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4℃/min이 되는 승온 및 하강을로

1300℃, 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 접촉의 전극을 형성하였다.

### 2.2 I-V 특성 측정

전류-전압(I-V) 특성은 실온에서 Keithley 237 I-V 소오스/측정 유닛을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정되었다. 바리스터 전압 (V<sub>1mA</sub>)은 1.0 mA/cm<sup>2</sup> 일 때의 전압으로, 누설전류 (I<sub>ε</sub>)는 0.8V<sub>1mA</sub>에서 전류로 각각 정의되었으며, 비직선 지수 (α)는 α = (log J<sub>2</sub> - log J<sub>1</sub>) / (log E<sub>2</sub> - log E<sub>1</sub>)의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 각각 J<sub>1</sub>=1.0 mA/cm<sup>2</sup>와 J<sub>2</sub>=10 mA/cm<sup>2</sup>에 대응되는 전계이다.

### 2.3 d.c. 스트레스 노화 시험

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

1차 스트레스-0.80V<sub>1mA</sub>/90℃/12h

2차 스트레스-(0.80V<sub>1mA</sub>/90℃/12h)+(0.85V<sub>1mA</sub>/115℃/12h)

3차 스트레스-(0.80V<sub>1mA</sub>/90℃/12h)+(0.85V<sub>1mA</sub>/115℃/12h)+(0.90V<sub>1mA</sub>/120℃/12h)

4차 스트레스-(0.80V<sub>1mA</sub>/90℃/12h)+(0.85V<sub>1mA</sub>/115℃/12h)+(0.90V<sub>1mA</sub>/120℃/12h)+(0.95V<sub>1mA</sub>/150℃/12h)

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

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량별 1300℃와 1350℃에서 각각 소결된 ZPCE 바리스터의 J-E 특성곡선을 나타낸 것으로 표 1에 I-V 특성 파라미터를 나타내었다. 바리스터 전압은 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 소결온도에 관계없이 증가하였다. 1300℃에서 소결된 바리스터에 있어서, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 경우 비

직선 지수는 30 정도이나  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우 45 이상이었으며, 0.5 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터가 비직선 지수 52.8, 누설전류  $9.75 \mu\text{A}$ 로 가장 양호한 I-V 특성을 나타내었다. 한편 1350°C에서 소결된 바

리스터에 있어서,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가되지 않은 경우 비직선 지수는 2 정도로서 비직선성이 매우 낮으나

표 1. 1300°C 및 1350°C에서 소결된  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of ZPCE varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  additive content sintered at 1300°C and 1350°C.

Sintering temperature (°C)	$\text{Er}_2\text{O}_3$ content (mol%)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	$\alpha$	$I_l$ ( $\mu\text{A}$ )
1300	0.0	337.43	29.66	28.23
	0.5	416.25	52.78	9.75
	1.0	457.69	45.01	15.79
	2.0	575.36	44.88	19.16
1350	0.0	8.85	2.08	133.79
	0.5	105.80	34.83	7.38
	1.0	231.29	36.79	5.92
	2.0	324.72	29.87	13.25

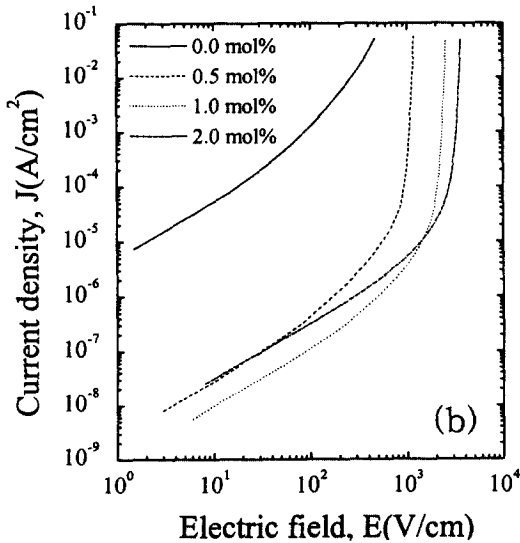
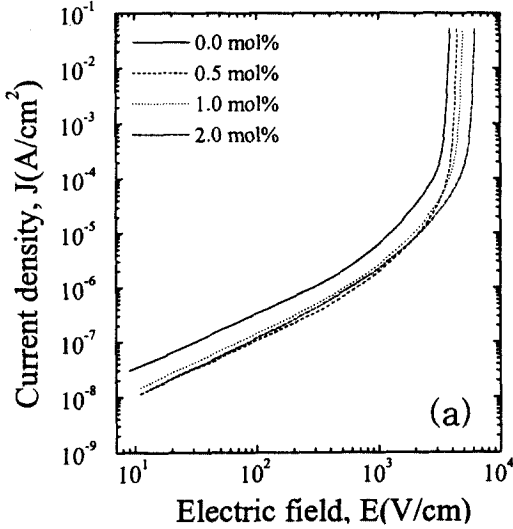


그림 1. 1300°C 및 1350°C에서 소결된  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 J-E 특성. (a) 1300°C, (b) 1350°C.

Fig. 1. J-E characteristics of ZPCE varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  additive content sintered at 1300°C and 1350°C. (a) 1300°C and (b) 1350°C.

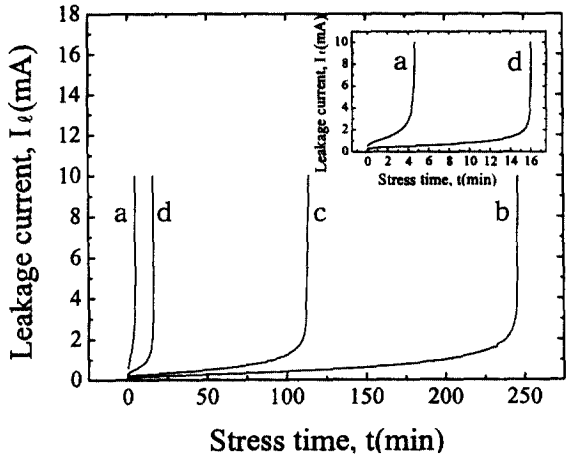


그림 2. 1300°C 소결된  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 1차 스트레스동안 누설전류. a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, d: 2.0 mol%.

Fig. 2. Leakage current of ZPCE varistors during the first stress with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  additive content sintered at 1300°C. a: 0.0 mol%, b: 0.5 mol%, c: 1.0 mol%, and d: 2.0 mol%.

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우 30 이상이었으며, 1.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 바리스터가 비직선 지수 36.79, 누설 전류 5.92  $\mu$ A로 가장 양호한 I-V 특성을 나타냈다. 결과적으로 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 비직선성을 개선시키는 효과가 매우 큼을 알 수 있고, 전반적으로 1300 $^{\circ}$ C에서 소결된 ZPCE 바리스터가 1350 $^{\circ}$ C의 것보다 비직성은 좋으나, 누설전류가 상대적으로 큼을 알 수 있다.

그림 2는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량별 1300 $^{\circ}$ C에서 소결된 ZPCE 바리스터의 1차 스트레스동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것으로 모든 소자에 전류의 급격한 포지티브 크리프에 따른 열폭주현상이 일어났으며, 표 1에 나타난 I-V 특성의 스트레스전의

누설전류가 상대적으로 큰 순서로 빨리 열폭주가 일어났다. 예외없이 1300 $^{\circ}$ C에서 소결된 ZPCE 바리스

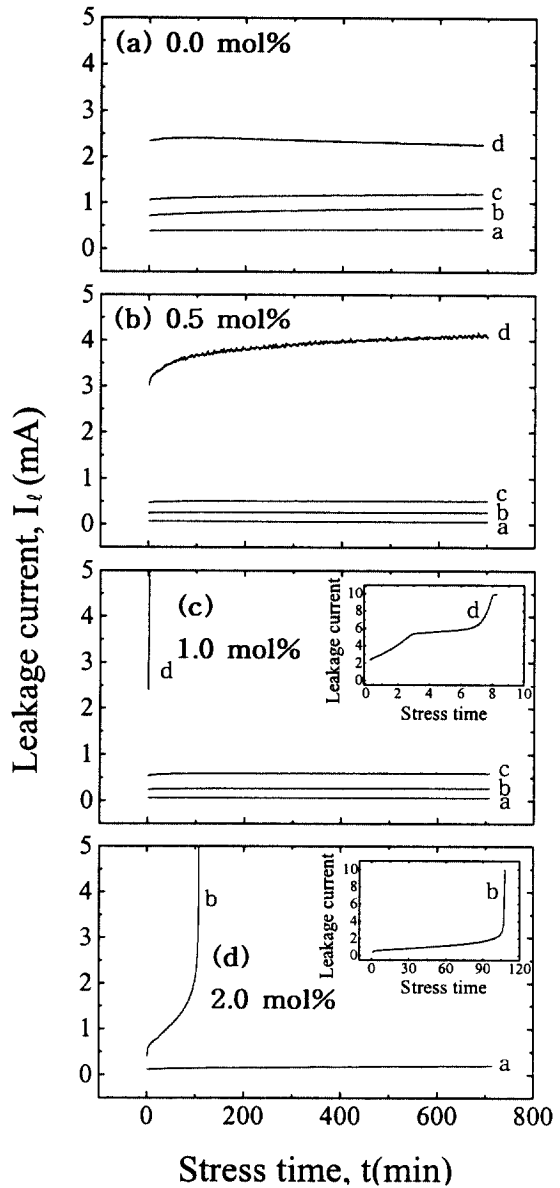


그림 4. 1350 $^{\circ}$ C 소결된 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 여러 d.c. 스트레스동안 누설전류. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차.

Fig. 4. Leakage current of ZPCE varistors during various d.c. stresses with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content sintered at 1350 $^{\circ}$ C. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

그림 3. ZPCE 세라믹스의 미세구조. (a) 1300 $^{\circ}$ C/2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 1350 $^{\circ}$ C/0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 3. SEM micrographs of ZPCE ceramics. (a) 1300 $^{\circ}$ C/2.0 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 1350 $^{\circ}$ C/0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

터는 안정성이 대단히 나쁘다는 것을 알 수 있다. 이것은 누설전류가 크다는 데도 그 원인 있겠으나, 1300°C에서 소결된 ZPCE 세라믹스의 밀도가  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따라 4.91, 4.81, 4.92, 5.08  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 0.5 mol%를 기준으로 증가하였다. 하지만 이론밀도의 84~88%에 불과하며, 그 중에서도 그림 3에 나타낸 밀도가 가장 높은 2.0 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가된 세라믹스의 SEM 미세

구조에서 알 수 있듯이 기공율이 12.11% 정도로 기공이 많다. 결과적으로 저밀도에 의한 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중됨으로서 조기에 노화가 쉽게 일어난 것으로 생각된다.

그림 4는  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량별 1350°C에서 소결된 ZPCE 바리스터의 여러 스트레스동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것으로 전체적으로

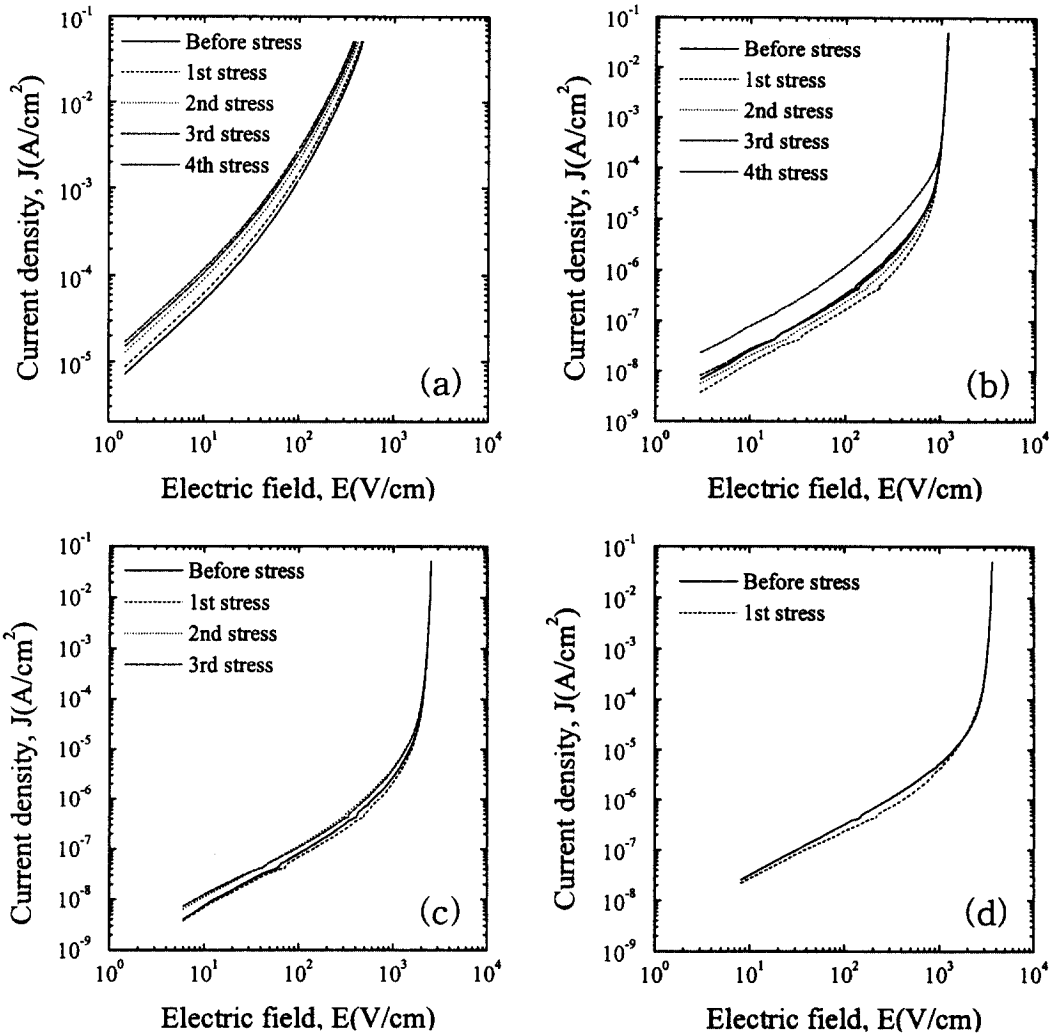


그림 5. 1350°C에서 소결된  $\text{Er}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 여러 d.c. 스트레스전·후의 J-E 특성. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

Fig. 5. J-E characteristics before and after various d.c. stresses of ZPCE varistors with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  additive content sintered at 1350°C. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

1300℃에서 소결된 ZPCE 바리스터의 것보다 훨씬 안정성이 높다. 이것은 누설전류가 낮은 것도 한 원인이 될 수 있겠지만, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 1350℃에서 소결된 ZPCE 세라믹스의 밀도가 5.62, 5.69, 5.64, 5.35 g/cm<sup>3</sup>로서 이론밀도의 93~98%로 치밀한 미세구조에 기인한 것으로 보여진다. 그림 3에 나타낸 1350℃에서 밀도가 가장높은 0.5 mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZPCE 세라믹스의 SEM 미세구조에서 알 수 있듯이 기공율이 1.6% 정도로 1300℃의 것보다 훨씬 적다. 결과적으로 1300℃와 비교하여 고밀도에 의한 유효입계수의 증가로 전도경로의 집중이 완화되기 때문에 1차 스트레스에서도 열폭주가 일어나지 않은 것으로 생각된다. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.0, 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 4차 스트레스동안 열폭주가 일어나지 않았으나, 1.0 mol% 첨가된 바리스터는 3차 스트레스에서, 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 2차 스트레스동안 열폭주가 일어났다. 이와 같이 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 보다 가혹한 스트레스에 열폭주현상이 빨라지는 것은 미세구조의 기공과 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다.

그림 5는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량별 1350℃에서 소결된 ZPCE

바리스터의 스트레스전·후의 J-E 특성곡선을 나타낸 것이다. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 스트레스 후의 특성곡선의 수가 줄어 든 것은 열폭주 발생시 스트레스에 따른 실질적인 I-V 데이터를 정확히 알 수 없기 때문에 열폭주가 일어나기 전까지의 곡선만 나타낸 것이다. 스트레스 따른 특성곡선들 간의 변화폭은 안정성과 직접적으로 관계되며, 특히 예비항복영역 즉 누설전류영역에서 스트레스전의 특성곡선을 기준으로 누설전류 증가방향의 곡선간의 폭이 바로 노화와 직결된다. 인가전압의 대부분이 역방향 바이어스된 공핍층에 인가됨에 따라 순방향보다 역방향 바이어스시 곡선간의 변화폭이 중요하다. 자세한 특성 파라미터의 변화를 표 2에 나타냈다. I-V 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 V<sub>1mA</sub> 변화율(%ΔV<sub>1mA</sub>)은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 통상적으로 0.85 V<sub>1mA</sub>/85℃/1000h 스트레스 조건에서 %ΔV<sub>1mA</sub>≤10%로 규정하고 있다. 스트레스에 따라 바리스터 전압의 감소는 바로 노화로 이어지기 때문에 가능한 한 %ΔV<sub>1mA</sub>이 작은 것이 안정성이 좋은 바리스터라 할 수 있다. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 바리스터는 %ΔV<sub>1mA</sub>가 10% 이상으로 상당

표 2. 1350℃에서 소결된 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZPCE 바리스터의 여러 d.c. 스트레스전·후 I-V 특성 파라미터 변화.

Table 2. Variation of I-V characteristic parameters before and after various d.c. stresses of ZPCE varistors with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content sintered at 1350℃.

Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (mol%)	Stress conditions	V <sub>1mA</sub> (V/mm)	%ΔV <sub>1mA</sub>	$\alpha$	%Δ $\alpha$	I <sub>l</sub> ( $\mu$ A)	%ΔI <sub>l</sub>
0.0	Before	8.85	0	2.08	0	133.79	0
	1st	7.92	-10.51	2.01	-3.37	135.56	1.32
	2nd	6.47	-26.89	1.89	-9.13	139.07	3.95
	3rd	5.76	-34.92	1.83	-12.02	140.17	4.77
	4th	5.37	-39.32	1.82	-12.50	140.60	5.09
0.5	Before	105.80	0	34.83	0	7.38	0
	1st	105.93	0.12	35.64	2.33	5.30	-28.18
	2nd	105.35	-0.43	34.64	-0.55	6.65	-9.89
	3rd	104.90	-0.85	33.82	-2.00	7.63	3.39
	4th	105.73	-0.07	29.09	-16.48	18.75	154.07
1.0	Before	231.29	0	36.79	0	5.92	0
	1st	231.78	0.21	37.72	2.53	5.39	-8.95
	2nd	229.79	-0.65	34.63	-5.87	7.80	31.76
	3rd	228.42	-1.24	33.17	-9.84	7.72	30.41
				Thermal runaway			
2.0	Before	324.72	0	29.87	0	13.25	0
	1st	321.87	-0.88	27.79	-6.96	14.79	11.62
	2nd			Thermal runaway			

히 노화되었음에도 불구하고 일반적인 실험결과와 달리  $\% \Delta \alpha$  및  $\% \Delta I_t$ 가  $\% \Delta V_{1mA}$ 보다 작은 것은 비오염성이 극히 나쁜, 즉 근사적 오염성에 가까운 I-V 특성 때문이다.  $Er_2O_3$ 가 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 1차 스트레스 인가시  $\% \Delta V_{1mA} < 10\%$ 이나 2차 스트레스 인가시 열폭주현상이 일어났다.  $Er_2O_3$ 가 1.0 mol% 첨가된 바리스터는 1차 스트레스 후 오히려 특성이 안정화되는 관계로 스트레스 전보다 특성이 향상되었다. 3차 스트레스 후에도  $\% \Delta V_{1mA} < 1.25\%$ 로 낮은 변화율이며,  $\% \Delta \alpha$ 도 10% 이하이나  $\% \Delta I_t$ 이 높아 결국 4차 스트레스 인가시 열폭주현상이 초래되었다.

한편  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터도 1.0 mol%  $Er_2O_3$ 와 마찬가지로 1차 스트레스 후 특성이 개선되었으며, 그림 5에서 특히 예비항복영역에서 스트레스 전보다 다른 첨가물에 비해 큰 폭으로 곡선이 아래로 내려감으로서 누설전류가 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이와 같은 곡선의 큰 폭은 노화에 따른 것이라기 보다 오히려 특성을 큰 폭으로 안정화시킨 것이며, 1차 스트레스 후 안정화된 곡선을 기준으로 보다 가혹한 스트레스를 인가하면 스트레스에 따른 곡선이 누설전류가 높아지는 방향, 즉 노화 진행방향으로 이동한다. 따라서 2차 스트레스부터 노화가 시작되나 특성 변화율이 대단히 작으며, 3차 스트레스 후에도  $\% \Delta V_{1mA} < 1\%$ ,  $\% \Delta \alpha < 2\%$ ,  $\% \Delta I_t < 3.5\%$ 에 불과했다. 실제 단일 스트레스가 아닌 중첩된 연속적인 스트레스라는 점에서 3차 스트레스는 매우 가혹한 것이며, 이러한 조건에서도 I-V 특성 파라미터의 변화율이 낮은 것에 주목할 필요가 있다. 보다 가혹한 4차 스트레스 인가시에도 열 폭주가 아닌 포지티브 크리프현상을 나타냄으로서 안정성이 매우 우수함을 알 수 있다. 바리스터의 안정성 평가에 중요한 두가지 변수는 누설전류와 밀도인데, 누설전류가 낮고, 밀도가 클수록 안정성이 좋다.  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터가 1.0 mol% 첨가의 경우보다 누설전류가 조금 높음에도 불구하고 안정성이 훨씬 높은 것으로 보아, 누설전류도 물론 낮아야겠지만 밀도가 높아야만 높은 안정성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$Er_2O_3$ 가 0.5~2.0 mol% 첨가된 ZnO,  $Pr_6O_{11}$ , CoO,  $Er_2O_3$ 로 구성되는 바리스터의 여러 d.c. 스트레스 하

에서 안정성을 조사하였다. 1300°C에서 소결된 바리스터는 시편의 밀도가 이론밀도의 84~88%에 불과해 유효 입계 수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중됨으로서 급격히 증가하는 전류 크리프로 인해 열폭주현상을 나타냄으로서 안정성에 문제가 있는 것으로 나타났다. 이에 반해 1350°C에서 소결된 바리스터는 시편의 밀도가 이론밀도의 93~98%로서 1300°C의 것보다 훨씬 치밀하여 전반적으로 안정된 특성을 나타냈다. 그 중에서도  $Er_2O_3$ 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 3차 스트레스 (0.80  $V_{1mA}/90^\circ C/12h$ ) + (0.85  $V_{1mA}/115^\circ C/12h$ ) + (0.90  $V_{1mA}/120^\circ C/12h$ ) 후에도, 바리스터 전압 변화율이 1% 이하, 비직선 지수 변화율이 2% 이하, 누설전류 변화율이 3.5% 이하의 매우 안정된 I-V 특성을 나타내었다. 따라서 ZnO + 0.5 mol%  $Pr_6O_{11}$  + 1.0 mol% CoO + 0.5 mol%  $Er_2O_3$  계 바리스터는 비직선 지수가 35 정도, 누설전류가 7  $\mu A$  정도의 4성분계에서 비교적 양호한 I-V 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 d.c. 스트레스에서도 매우 안정된 특성을 나타냄으로서 차세대  $Pr_6O_{11}$  계 ZnO 바리스터 개발에 크게 기여할 것으로 확신한다.

#### 참 고 문 헌

- [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. 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, “Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxidized in Zinc Oxide Varistor Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379-2384, 1996.
- [6] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp.

842-848, 1998.

- [7] 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. Mat. Sci. Lett., Vol. pp. 271-274, 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, 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. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [10] C. W. Nahm, "Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Ceramic Varistors Doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Having a High Stability under Continuous d.c. Stress" J. Mat. Sci. Lett., submitted.
- [11] 남춘우, 박춘현, "ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질," 전기전자재료학회논문지. Vol. 13, pp. 493-501, 2000.