

## 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 안정성

### Stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Varistors with Cooling Rate

류 정 선\*, 정 영 철, 김 향 속, 남 춘 우  
(Jung-Sun Ryu\*, Young-Chul Jung, Hyang-Suk Kim, Choon-Woo Nahm)

#### Abstract

The microstructure, *V-I* characteristics, and stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors were investigated with cooling rate in the range of 2~8°C/min. The cooling rate relatively weakly affected the microstructure, and the varistor voltage and the leakage current in the *V-I* characteristics. But the nonlinear exponent relatively strongly affected by cooling rate. And the cooling rate also greatly affected the stability for DC stress. In gross, the varistors cooled with 4°C/min exhibited the highest performance in the densification, nonlinearity, and stability. Especially, they exhibited a high stability, in which the variation rate of the varistor voltage and the nonlinear exponent is -1.44% and -4.85%, respectively, under more severe DC stress such as (0.80 *V*<sub>1mA</sub>/90°C/12 h)+(0.85 *V*<sub>1mA</sub>/115°C/12 h)+(0.90 *V*<sub>1mA</sub>/120°C/12 h)+(0.95 *V*<sub>1mA</sub>/125°C/12 h)+(0.95 *V*<sub>1mA</sub>/150°C/12 h). It should be emphasized that the stability of these varistors is much superior to that of others.

**Key Words** : Stability, Cooling rate, Nonlinear exponent, Leakage current, DC stress

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 인가전압에 따라 비직선적으로 저항이 변화하는 전압의존성 반도체 세라믹이다 [1]. 이와 같은 전기적 특성을 이용하여 다양한 양상의 써지로부터 전자기기 및 통신설비에서 발·변·송·배전계통의 전력설비 및 전철차량에 이르기까지 ZnO 바리스터는 널리 사용되고 있다. 이러한 ZnO 바리스터는 써지에 대한 신뢰성이 요구되기 때문에 전기적, 열적 스트레스에 대한 안정성은 매우 중요하다. 최근 높은 반응성과 휘발성으로 인한 문제점을 지닌 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터 대신에 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>을 첨가한

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 연구는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO 3성분계에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 희토류 산화물이 첨가된 세라믹스의 조성물, 조성비, 소결온도 등을 변화시켜 바리스터 특성이 연구되고 있지만 [2-3] 냉각속도에 대한 연구는 거의 없었다.

따라서 본 연구에서는 냉각속도에 따라 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조, *V-I* 특성 및 안정성을 조사하였으며, 냉각속도가 일부 *V-I* 특성 파라미터 및 안정성에 크게 영향을 미친다는 중요한 실험적 연구결과를 보고하고자 한다.

#### 2. 실험

97.5 mol% 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>+0.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 후 24시간동안 불필

\* 동의대학교 전기공학과  
(부산광역시 부산진구 가야동 산 24번지,  
Fax: 051-890-1664  
E-mail : cwnahm@dongui.ac.kr)

하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하고 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승온율을 4℃/min, 하강율을 2, 4, 6, 8℃/min으로 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다.

V-I 특성은 Keithley 237 I-V 일렉트로미터를 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압으로, 누설전류 ( $I_l$ )는 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 ( $\alpha$ )는  $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서  $E_1$ 과  $E_2$ 는  $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ 와  $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ 에 각각 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의 V-I 특성을 측정할 시편에 다음과 같은 각각의 DC 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- 0.85  $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12 \text{ h}$
- 3차 스트레스- 0.90  $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12 \text{ h}$
- 4차 스트레스- 0.95  $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/12 \text{ h}$
- 5차 스트레스- 0.95  $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/12 \text{ h}$

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차의 중첩된 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 냉각속도에 따른 미세구조를 나타낸 것으로 냉각속도가 증가할수록 전체 소결시간이 다소 짧아지는 관계로 평균 결정립 크기 ( $d$ )는 감소하는 것으로 나타났다. 밀도 ( $\rho$ )는 5.22~5.34 g/cm<sup>3</sup>로 냉각속도에 따른 밀도 변화가 거의 없지만, 8℃/min이 상대적으로 낮게 나타났다. 평균 결정립 크기, 밀도, 수축율 ( $S$ ), 기공율 ( $P$ ) 등의 자세한 미세구조 파라미터는 표 1에 나타내었다.

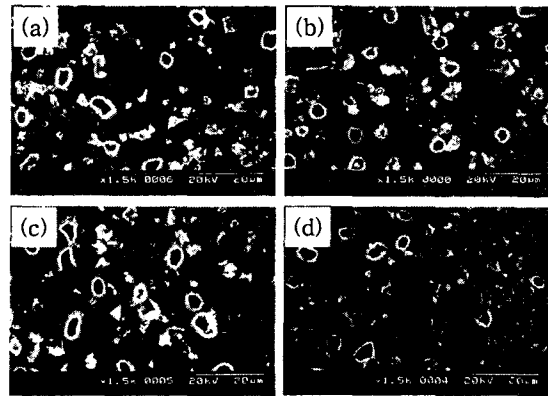


그림 1. 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조 사진. (a) 2℃/min, (b) 4℃/min, (c) 6℃/min, (d) 8℃/min.

Fig. 1. SEM micrographs of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with cooling rate. (a) 2℃/min, (b) 4℃/min, (c) 6℃/min, and (d) 8℃/min

표 1. 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조 파라미터 및 V-I 특성 파라미터.

Table 1. The microstructure parameters and V-I characteristic parameters of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with cooling rate.

Sintering Temp. (℃)	Cooling rate (℃/min)	$d$ (μm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$S$ (%)	$P$ (%)	$V_{1mA}$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_l$ (μA)
1350	2	11.74	5.32	18.11	7.96	196.51	2.31	56.80	1.61
	4	11.40	5.34	18.53	7.61	194.54	2.22	51.19	1.32
	6	10.73	5.32	18.07	7.96	182.99	1.96	43.08	2.17
	8	10.69	5.22	17.78	9.69	192.47	2.06	42.79	1.54

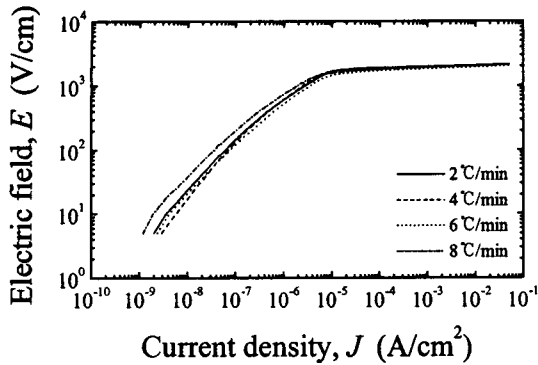


그림 2. 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 E-J 특성 곡선.

Fig. 2. The E-J characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with cooling rate.

그림 2는 냉각속도에 따른 E-J 특성 곡선을 나타낸 것으로 상세한 V-I 특성 파라미터는 표 1에 나타내었다. 바리스터 전압 ( $V_{1mA}$ )은 182.99~196.51 V/mm, 누설전류 ( $I_l$ )는 1.32~2.17  $\mu$ A로 전체적으로 큰 변화가 없는 것으로 보아 냉각속도의 의존성이 약한 것으로 나타났다. 그러나 비직선 지수 ( $\alpha$ )는 냉각속도에 따라 56.80~42.79 범위로 감소함으로써 상대적으로  $V_{1mA}$ 와  $I_l$ 에 비해 냉각속도의 영향이 큰 것으로 나타났다.

그림 3은 냉각속도에 따른 안정성을 조사하기 위해 DC 스트레스 동안 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 스트레스 조건이 가혹해 짐에 따라 누설전류의 크기로 보아 냉각속도 4°C/min으로 냉각된 바리스터가 상대적으로 가장 안정성이 높을 것으로 예상할 수 있다. 냉각속도가 클수록 누설전류가 크고 누설전류의 크리프 현상이 커짐에 따라 안정성이 상대적으로 낮아질 것으로 보인다. 자세한 냉각속도에 따른 DC 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터의 변화를 그림 4에 나타내었다. 5차 스트레스 후의 특성 파라미터 변화율이 가장 큰 것은 8°C/min인 것으로 이것은 다른 냉각속도의 것보다 상대적으로 밀도가 낮은 데 그 원인이 있는 것으로 추정된다. 한편 2°C/min과 6°C/min를 비교하면 6°C/min이 그림 3에서 나타낸 바와 같이 스트레스에 따라 누설전류가 높고, 표 1에서도 밀도는 같으나, 누설전류가 오히려 더 큼에도 불구하고 실제 파라미터의 변화율이 더 낮게 나타남으로서 세라믹스의 밀도가 높고, 누설전류가 낮은 경우에 안정성이 높고, 누설전류보다 밀도가 상대적으로 안정성에 더 큰 영향을 미친다는

실험적 사실[4-5]과는 상치되는 결과이다. 따라서 소자간에 비슷한 밀도, 비슷한 누설전류의 경우에는 밀도와 누설전류 만으로는 안정성이 높고 낮음을 평가하기는 어려울 것으로 판단된다. 4°C/min인 경우도 상대적으로 밀도가 높고 누설전류가 낮아 안정성이 높아졌다고 볼 수 있지만 아마도 계면상태와도 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 입계부근의

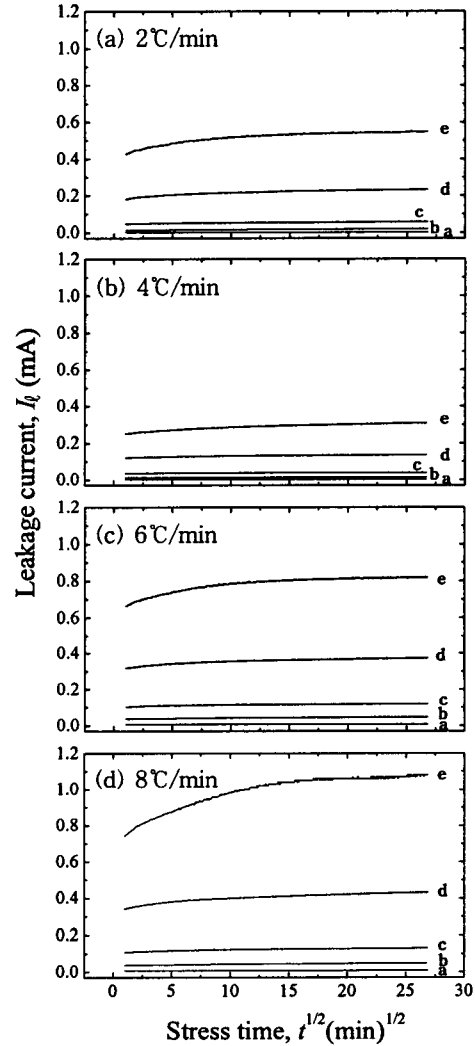


그림 3. 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 DC 스트레스 동안의 누설전류. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, e: 5th.

Fig. 3. The leakage current of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with cooling rate during DC stress. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

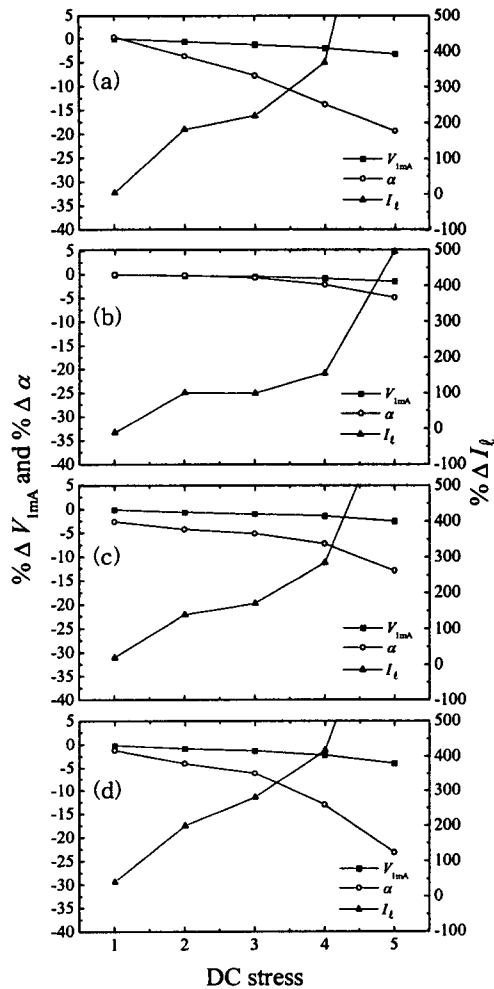


그림 4. 냉각속도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 DC 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터 변화율 : (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 6°C/min, (d) 8°C/min.

Fig. 4. The variation rate of V-I characteristic parameters of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors after DC stress with cooling rate : (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 6°C/min, and (d) 8°C/min.

공핍층 내에 존재하는 보상 되지 않고, 공간적으로 유동적인 +1가 혹은 +2가 Zn<sub>i</sub>가 입계쪽으로의 이동에 대한 구동력이 냉각속도에 의존함으로써 냉각속도가 안정성 영향을 미치는 것으로 추측된다. 다시 말해서 Zn<sub>i</sub> 이동의 구동력이 8→2→6→4°C/min 순으로 점점 작아지는 것에 따라 DC 스트레스에 따른 안정성도 상기 냉각속도 순으로 점점 높아지는 것으로 판단된다.

가장 높은 안정성을 보이는 4°C/min으로 냉각된 바리스터는 5차 스트레스에서 바리스터 전압 변화율 (%ΔV<sub>1mA</sub>)이 -1.44%, 비직선 지수 변화율 (%Δα)이 -4.85%, 누설전류 변화율 (%ΔI<sub>l</sub>)이 495.45%를 나타냄으로서 다른 냉각속도와 비교시 훨씬 낮은 것이다. 따라서, 4°C/min일 때가 비직선성도 높고, 가장 높은 안정성을 나타냄으로서 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 제작시 소결공정에 적용해야할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹 바리스터를 소결공정시 냉각속도에 따라 제작하여 냉각속도가 미세구조적, 전기적 특성 및 DC 스트레스에 대한 안정성에 미치는 영향을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 미세구조적으로 평균 결정립 크기 및 밀도는 냉각속도에 따라 큰 변화는 없었으나 상대적으로 냉각속도가 빠른 8°C/min의 경우에는 다소 낮은 결과를 나타내었다.
2. V-I 특성에 있어서 바리스터 전압 및 누설전류는 냉각속도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다.
3. V-I 특성에 있어서 비직선 지수는 냉각속도가 커짐에 따라 56.80~42.79 범위로 감소함으로써 상대적으로 냉각속도에 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.
4. V-I 특성의 DC 스트레스에 대한 안정성은 4°C/min으로 냉각된 바리스터가 상대적으로 세라믹 밀도가 높고, 누설전류가 낮아 가장 높은 안정성을 나타내었으며, 이것보다 느리거나 빠른 경우에는 훨씬 안정성이 저하되는 것으로 나타났다.
5. 냉각속도 4°C/min으로 냉각된 바리스터의 바리스터 전압 변화율, 비직선 지수 변화율, 누설전류 변화율은 DC 스트레스 (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)+(0.95 V<sub>1mA</sub>/150°C/12h)에서 각각 -1.44%, -4.85%, 495.45%를 나타내었다.

이상에서 냉각속도가 4°C/min인 바리스터가 치밀성, 비직선성, 안정성 측면에서 가장 높은 성능을 나타냄으로써 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 제작에 있어서 냉각속도 4°C/min가 적용되는 것이 안정성 개선에 있어서 간과할 수 없는 중요한 소결공정일 것으로

사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, “半導体セラミクスと 其の應用”, 學獻社, pp. 109-203, 1990.
- [2] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 735-744, 2000.
- [3] 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.
- [4] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of  $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Dy_2O_3$  Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [5] C.-W. Nahm, “The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of  $Dy_2O_3$  Doped  $Pr_6O_{11}$ -Based ZnO Varistors,” J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 445-453, 2001.