

## ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 전기적 특성에 소결온도의 영향

### Influence of Sintering Temperature on Electrical Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Varistors

류정선, 김향숙, 남춘우

(Jung-sun Ryu, Hyang-Suk Kim, Choon-Woo Nahm)

#### Abstract

The electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors were investigated with sintering temperature in the range of 1240~1300°C. The varistors sintered at 1240~1260°C exhibited high density, which was 5.50~5.70 g/cm<sup>3</sup> corresponding to 95.2~98.6% of theoretical density. The varistor voltage was decreased in range of 718.47~108.00 V/mm with increasing sintering temperature. The varistors sintered at 1240~1260°C exhibited good electrical properties, in which the nonlinear exponent is in the range of 79.25~49.22 and leakage current is in the range of 0.26~1.00 μA. In particular, the varistor sintered at 1240°C showed very excellent electrical properties, in which the nonlinear exponent is 79.25 and leakage current is 0.26 μA.

**Key Words :** ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sintering temperature, Nonlinear exponent, Leakage current

#### 1. 서론

ZnO 바리스터는 높은 비직선성의 전압-전류 특성을 가지는 입계효과를 이용한 대표적인 반도체 저항 소자이다. 이러한 비직선성으로 인해 에너지 흡수능력이 우수하여 각종 써지로부터 전자기기 및 통신설비에서 발·변·송·배전계통의 전력설비 및 전철차량의 보호에 매우 넓게 응용되고 있다[1,2]. 최근 향상된 성능과 고품질의 ZnO 바리스터를 개발하기 위해 비직선성 유발 성분인 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>을 첨가한 ZnO 바리스터가 매우 활발하게 연구되고 있다[3-7].

지금까지 연구된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 희토류 원소를 첨가한 바리스터의 특징은 1350°C에서 소결시 비직선성과 안정성이 우수하여 실용 가능

성이 높은 것으로 나타났다. 그러나 바리스터에서는 고온에 해당하는 이 소결온도에서도 여전히 소결성의 개선의 여지가 남아있다.

본 연구에서는 기존에 보고된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터와 비슷한 비직선성을 나타내면서 소결성이 우수한 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 소결온도에 따른 전기적 특성을 조사하여 실용 가능성을 탐색하였다.

#### 2. 실험 방법

97.0 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>+1.0 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 시료 조성식에 따라 전자천평으로 0.1 mg의 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 24시간 동안 불밀하였으며, 120°C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 80 MPa 압력하에서 직경이 1.0 mm, 두께가 약 1.8 mm 되

동의대학교 전기공학과  
(부산시 부산진구 가야동 산 24번지,  
Fax: 051-890-1664  
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr)

게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 승·하강율 240°C/h로 1240°C~1300°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마한 후, Ag 전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다.

전압( $V$ )-전류( $I$ )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  $J_1 = 1$  mA/cm<sup>2</sup>와  $J_2 = 10$  mA/cm<sup>2</sup>에 각각 대응되는 전계이다.

$C$ - $V$  특성은 LCR meter(QuadTech 7600)와 dc power supply(Keithley 617)을 사용하여 1 kHz/1 V<sub>rms</sub> 신호로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 미세구조 사진을 나타낸 것으로, 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 4.24, 4.52, 4.64, 4.69, 5.22, 7.87  $\mu$ m로 증가하였다. 바리스터의 밀도 역시 소결온도에 따라 각각 5.50, 5.637, 5.644, 5.68, 5.70, 5.77 g/cm<sup>3</sup>으로 증가하였다. 비직선성이 우수하고 안정성이 높은 기존의 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M= Er, Dy,

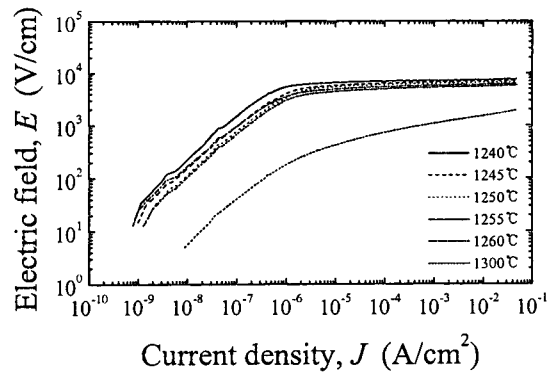


그림 2. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의  $E$ - $J$  특성 곡선.

Fig. 2.  $E$ - $J$  characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with sintering temperature.

Y)계 바리스터의 소결성과 비교할 때, 비슷한 비직선성을 나타내는 1260°C이하에서 소결온도가 100°C 정도 낮음에도 불구하고 높은 소결성을 나타냄으로서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결성을 향상시키는 첨가제임을 확인할 수 있었다.

그림 2는 소결온도에 따른 전계( $E$ )-전류밀도( $J$ ) 특성을 나타낸 것으로 1240~1260°C에서 소결된 바리스터는 곡선이 가깝게 근접함으로써 비슷한 모양을 나타내고 있으며, 비직선성이 높을 것으로 예상되고, 반면 1300°C에서 소결된 바리스터는 knee 부위가 매우 완만하여 비직선성이 좋지 않을

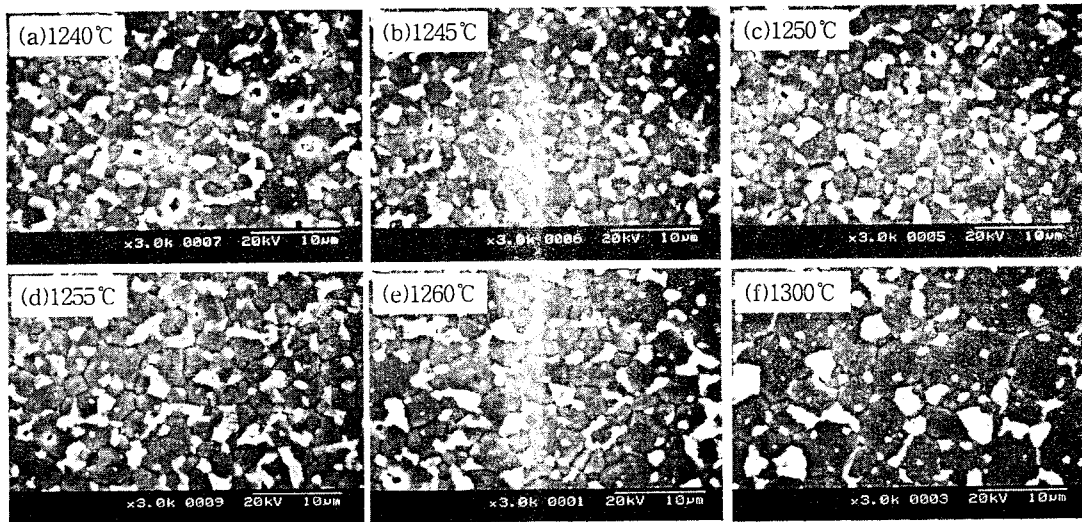


그림 1. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스 미세구조 사진

Fig. 1. Micrographs of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramics with sintering temperature.

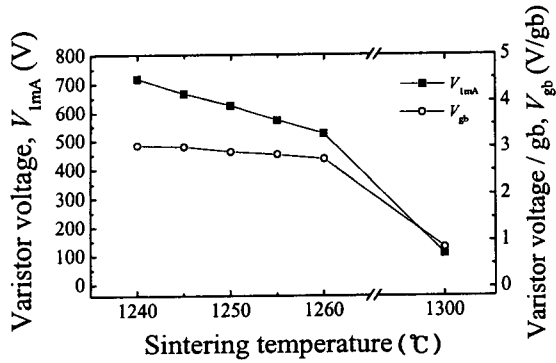


그림 3. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 바리스터 전압과 입계당 전압.

Fig. 3. Varistor voltage and varistor voltage per grain boundary of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with sintering temperature.

것으로 보인다.

그림 3은 소결온도에 따른 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )과 입계당 바리스터 전압( $V_{gb}$ )의 변화를 나타낸 것이다.  $V_{1mA}$ 는  $V_{1mA} = 718.47 \sim 108.00$  V/mm으로 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것의 결정립 크기의 증가에 기인한 것이다.  $V_{gb}$ 는 1240~1260°C에서 소결된 바리스터는  $V_{gb} = 3.04 \sim 2.74$  V/gb 범위로 일반적으로 알려진 2~4 V/gb에 일치하였다. 그러나 1300°C에서 소결된 바리스터는  $V_{gb}$ 가 1 V/gb 이하로 결정립 크기의 증가와 함께  $V_{1mA}$ 를 크게 감소시키는 것으로 나타났다.

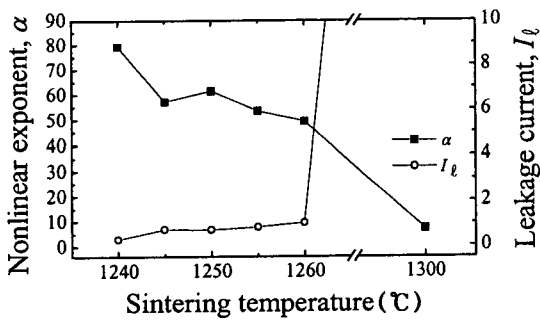


그림 4. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 비직선 지수와 누설 전류.

Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with sintering temperature.

그림 4는 소결온도에 따른 비직선 지수( $\alpha$ )와 누설전류( $I_l$ )의 변화를 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라  $\alpha = 79.25 \sim 7.08$  범위로 감소하였으며, 특히 1240°C에서 소결된 바리스터는  $\alpha = 79.25$ 로 가장 높은  $\alpha$ 를 나타내었다. 1260°C에서 소결된 바리스터는  $\alpha = 49.22$ 로 나타났지만 결코 작은 값이 아니며 누설전류 또한 작고 밀도가 매우 높아 응용 가능성이 가장 넓을 것으로 사료된다. 반면 1300°C에서 소결시에는 그 값이 급속히 감소하였다.  $I_l$ 은 소결온도가 증가할수록  $I_l = 0.26 \sim 50.59$   $\mu$ A로 증가하였고, 1240~1260°C에서 소결된 바리스터는  $I_l = 1$   $\mu$ A 이하로 매우 낮은 값을 나타내었다. 특히 1240°C에서 소결된 바리스터는  $I_l = 0.24$   $\mu$ A로 가장 낮은 값을 나타내었다.  $\alpha$ 와  $I_l$ 의 상관관계는  $\alpha$ 가 크면  $I_l$ 이 작아지는 일반적인 바리스터 특성에 잘 부합하였다. 자세한 V-I 특성 파라미터 값은 표 1에 나타내었다.

그림 5는 소결온도에 따른  $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_{gb}$  관계를 도식한 것이다. 도너 농도( $N_d$ ), 계면 상태 밀도( $N_t$ ), 장벽높이( $\phi_b$ ), 공핍층 폭( $t$ )과 같은 C-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라  $N_d$ 는  $N_d = (0.96 \sim 2.59) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  범위로 감소하는 경향을 나타내었으며,  $N_t$ 는  $N_t = (4.04 \sim 4.35) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  범위였다.  $\phi_b$ 는  $\phi_b = 1.90 \sim 0.67$  eV 범위로 감소함으로써  $\alpha$  특성의 변화경향과 일치함으로써  $\alpha$ 와의 상관관계가 분명하였다. 입계의 결정립 한편의  $t$ 는 소결온도에 따라 500Å 이하에서 감소하였으며,  $N_d$  변화경향에 상반되는 것으로 나타났다.

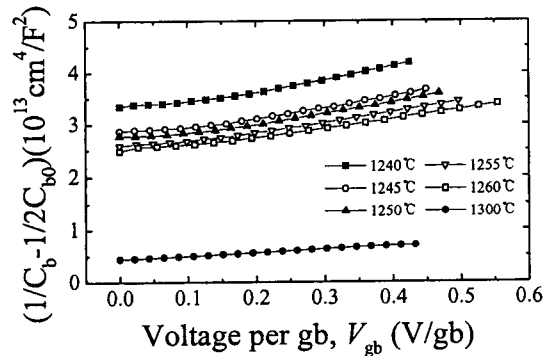


그림 5. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의  $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$  vs.  $V_{gb}$ .

Fig. 5.  $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$  vs.  $V_{gb}$  of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with sintering temperature.

표 1. 소결온도에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 V-I 및 C-V 특성 파라미터  
 Table 1. V-I and C-V characteristic parameters of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors with sintering temperature

Sintering temperature (°C)	V <sub>1mA</sub> (V/mm)	V <sub>gb</sub> (V/gb)	$\alpha$	I <sub>t</sub> ( $\mu$ A)	N <sub>d</sub> (10 <sup>18</sup> /cm <sup>3</sup> )	N <sub>t</sub> (10 <sup>12</sup> /cm <sup>2</sup> )	$\phi_b$ (eV)	t (nm)
1240	718.47	3.04	79.25	0.26	0.96	4.13	1.90	43.02
1245	665.69	3.01	57.09	0.71	1.03	4.09	1.73	39.71
1250	625.13	2.90	61.37	0.69	1.09	4.28	1.78	39.27
1255	572.07	2.84	53.31	0.81	1.14	4.35	1.76	38.16
1260	525.10	2.74	49.22	1.00	1.16	4.32	1.72	37.24
1300	108.00	0.85	7.08	50.59	2.59	4.04	0.67	15.60

#### 4. 결론

본 연구에서는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 소결온도가 미치는 영향을 조사하였다. 소결온도가 증가할수록 소결밀도가 증가하는 일반적인 결과를 나타내었고 1240~1260°C의 비교적 낮은 소결온도에서도 밀도가 5.50~5.70 g/cm<sup>3</sup> 범위로 상당히 높은 치밀성을 나타내었다. 바리스터 전압은 결정립 크기의 증가에 따른 유효 입계수의 감소로 감소하였고, 비직선 지수는 소결온도가 증가함에 따라 79.25~7.08 범위로 감소하였으며, 특히, 1240°C에서 소결된 바리스터가  $\alpha = 79.25$ 로 최대값을 나타내었다. 누설전류는 비직선 지수와 상반되게 증가하였으며, 비직선 지수가 가장 큰 1240°C에서 소결된 바리스터가 I<sub>t</sub> = 0.26  $\mu$ A로 가장 낮은 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

[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] 日本電氣學會, “酸化亞鉛避電氣の特性と評價試法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.

[3] 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., Vol. 47, No. 3, pp. 182-187, 2001.  
 [4] C.-W. Nahm, “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 Varistors,” J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 445~453, 2001.  
 [5] 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.  
 [6] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 735-744, 2000.  
 [7] 남춘우, 류정선, “Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 전기적 안정성에 소결온도의 영향,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, pp. 640-646, 2001.