

## 희토류 산화물이 첨가된 ZnO 바리스터의 비직선 특성

박종아, 이흥희, 김명준, 류정선, 남춘우  
동의대학교

### Nonlinear Properties of ZnO Varistors Doped with Rare earth Oxides

Jong-Ah Park, Hong-Hee Lee, Myung-Jun Kim, Jung-Sun Ryu, and Choon-Woo Nahm  
Dong-eui Univ.

#### Abstract

The microstructure and nonlinear properties of ZPCMR-based varistors were investigated with various additives. The density of varistors were gradually decreased for the same R in order of NiO, MgO, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The ZPCR-based varistors were not affected by NiO and MgO additives in nonlinear properties, whereas greatly affected by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Among the ZPCCR-based varistors, ZPCCD varistor exhibited the highest nonlinear properties, in which the nonlinear exponent is in the range of 40.5~67.4 and the leakage current is in the range of 1.2~2.7  $\mu$ A.

**Key Words** : ZPCMR-based varistors, Microstructure, Nonlinear exponent, Nonlinearity, Leakage current

#### 1. 서론

바리스터는 이상전압 및 이상전류에 대해 선택적으로 절연체 또는 도전체로서 동작하는 비직선 산화물 저항체이다. 비직선적인 전기적 특성에 기인하는 ZnO 바리스터의 써지 흡수능력은 전자시스템 및 기기분야의 핵심 보호 소자인 피뢰기 및 써지 흡수기에 활용되고 있다[1,2]. 국내에서 바리스터의 연구개발 및 실용화는 Matsuoka의 6성분계[3]를 근간으로 이루어졌다. 그러나 전반적으로 선진국에 대한 기술의존도가 높으며, 특히 소재기술 부분에 대한 근본적인 취약점을 나타내고 있다. 이것을 극복하기 위해 최근에는 바리스터의 재료개발에 대한 더욱 다양한 연구가 진행되고 있다.

ZnO 바리스터는 비직선성 유발 산화물에 의해 몇 가지로 분류되나 특히 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터에 비해 미세구조적으로 단순하고 소수의 성분으로도 우수한 비직선성을 나타내며, 높은 안정성을 갖기 때문에[4-8] 관심이 높아지고 있다. Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 연구는 그 기간에 비해 소정의 성과를 거두고 있는데, 특히 기 보고된 4성분계 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대한 특성이 양호한 것으로 나타났다[6-8].

본 연구에서는 ZPCMR(ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Metal

oxides-Rare earth oxides)계 바리스터의 첨가물 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험 방법

97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+1.0 mol% CoO+0.5 mol% M(NiO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+0.5 mol% R(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 시료 조성식에 따라 10  $\mu$ g의 오차범위까지 칭량하였다. 칭량된 시료를 지르코니아분이 든 폴리프로필렌 병에 넣은 다음, 분산매로 아세톤을 사용하여 24시간 불밀하였다. 슬러리 시료를 120 $^{\circ}$ C에서 12시간 건조시킨 후, 750 $^{\circ}$ C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 재분쇄한 후, 성형조제 PVA를 2 wt% 첨가하여 혼합한 다음, 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력에서 직경 10 mm의 디스크형으로 성형하고, 성형체를 소결온도 1350 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm 두께로 연마한 후, 실크스크린 기법으로 5 mm 직경의 은전극을 도포하여 600 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리로 전극을 형성하였다. V-I 특성은 Programmable Keithley 237 Unit를 사용하여 25 $^{\circ}$ C에서 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 바리스터 전압(V<sub>1mA</sub>)은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일

매의 전압으로 결정하였으며, 누설전류( $I_L$ )는 0.80  $V_{1mA}$ 에 대응하는 전류로 하였다. 비직선 지수( $\alpha$ )는 식  $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 로부터 구하였다. 여기서  $E_1$ 과  $E_2$ 는  $J_1=1 \text{ mA/cm}^2$ 와  $J_2=10 \text{ mA/cm}^2$ 에 대응되는 전계이다. 전기적 측정이 완료된 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 경면가공한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기( $d$ )는 선형교차기법에 의한 식,  $d=1.56C_{\text{eff}}/MN_{\text{eff}}$ ( $C_{\text{eff}}$ 는 테스트 길이의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{\text{eff}}$ 은 입계와 테스트 길이와의 유효교차수)로 결정되었다 [9]. 세라믹스의 밀도( $\rho$ )는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식,  $\rho = W\rho_0/(W-W_0)$ ( $\rho_0$ 는 물의 밀도,  $W$ 는 공기속에서 시편의 무게,  $W_0$ 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 첨가물에 관계없이

이 ZnO 결정립과 입간상 외에는 다른 상이 존재하지 않는 단순한 미세구조를 나타내었다. 평균 결정립 크기( $d$ )는 ZPCNR의 경우 18.6~17.5  $\mu\text{m}$ , ZPCMR의 경우 15.8~13.6  $\mu\text{m}$ , ZPCCR의 경우가 14.2~11.4  $\mu\text{m}$  순서로 작아졌다. 어떠한 R에 대해서도 NiO, MgO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  순서로  $d$ 가 점점 작아졌다. 그리고  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터의  $d$ 가 그 중에서 가장 컸다. 밀도( $\rho$ )는 ZPCNR의 경우 5.7~5.6  $\text{g/cm}^3$ , ZPCMR의 경우 5.5~5.3  $\text{g/cm}^3$ , ZPCCR의 경우 5.6~5.3  $\text{g/cm}^3$ 로서 어떠한 R에 대해서도 NiO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO 순서로 점점 작아졌다.  $\rho$ 도 역시  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우가 그 중에서 가장 컸다. 그림 2는 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의 전계( $E$ )-전류밀도( $J$ ) 특성을 나타낸 것이다. 특성곡선의 knee 부분은 비직선 지수 ( $\alpha$ )를 결정하는 곳이다. 자세히 관찰하면 knee 부분의 꺾임성이 ZPCCR 바리스터에서 가장 날카롭고, ZPCMR, ZPCNR 바리스터 쪽으로 갈수록 round 형태를 보이며 무더진다. 그러므로 ZPCNR 과 ZPCMR 바리스터는 ZPCCR 바리스터에 비해 낮은 비직선성을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

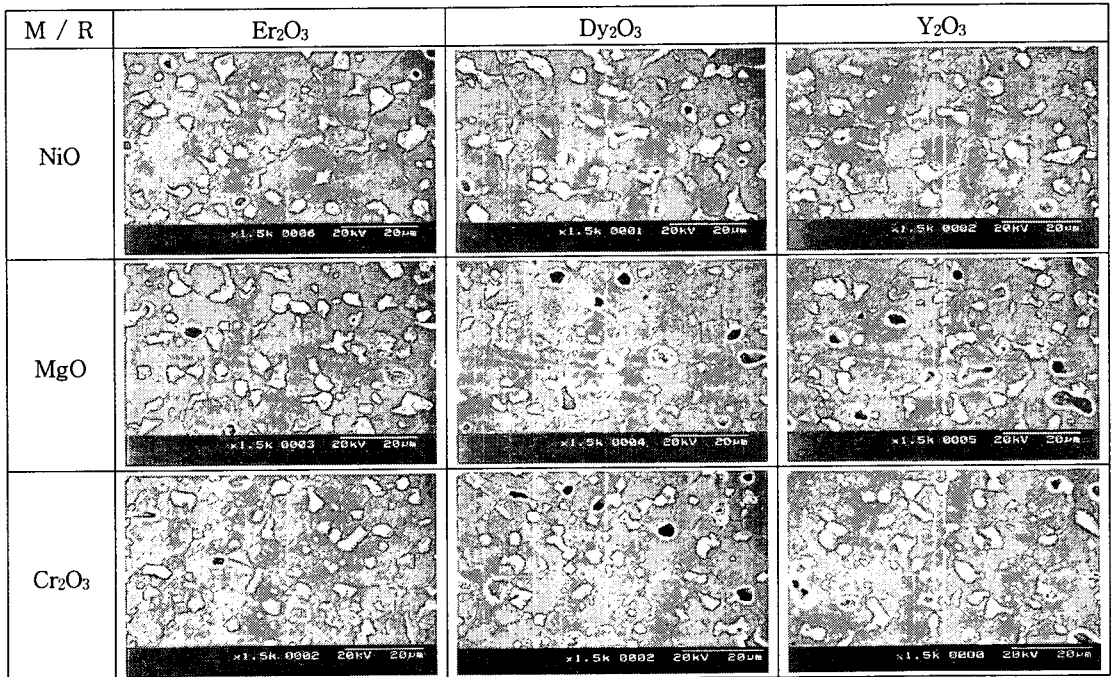


그림 1. 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of ZPCMR-based varistors with various additives.

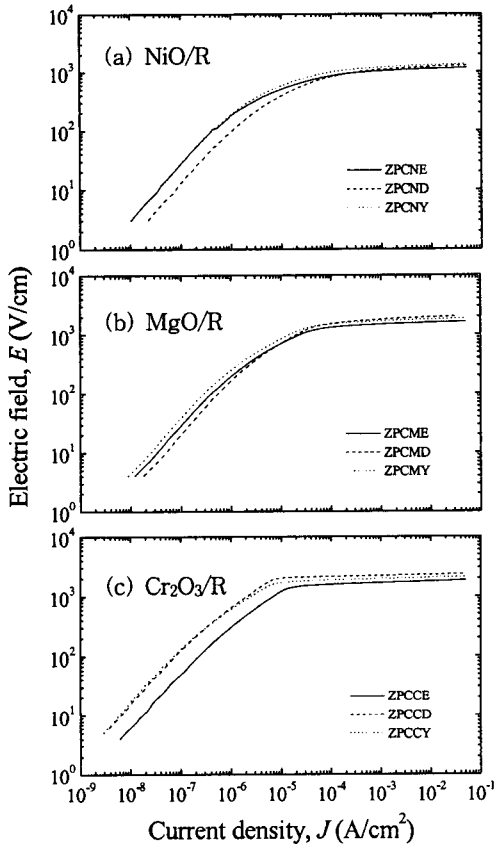


그림 2. 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 2. The  $E$ - $J$  characteristics of ZPCMR-based varistors with various additives.

그림 3은 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의 비직선 지수( $\alpha$ )-누설전류( $I_l$ ) 특성을 나타낸 것이다.  $\alpha$ 는 ZPCNR, ZPCMR, ZPCCR 바리스터 순서로 증가하는 분포를 보였고, ZPCCR 바리스터 내에서는  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 바리스터의  $\alpha$ 가 67.4로 가장 크게 나타났다.  $I_l$ 은  $\alpha$ 와 반대로 ZPCNR, ZPCMR, ZPCCR 바리스터 순서로 감소하였으며, ZPCCR 바리스터 내에서는  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 바리스터의  $I_l$ 이 1.2  $\mu A$ 로 가장 작게 나타났다.

표 1은 미세구조 및  $V$ - $I$  특성 파라미터를 나타낸 것이다. 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )은  $d$ 의 크기에 반비례하므로 ZPCNR, ZPCMR, ZPCCR 바리스터 순

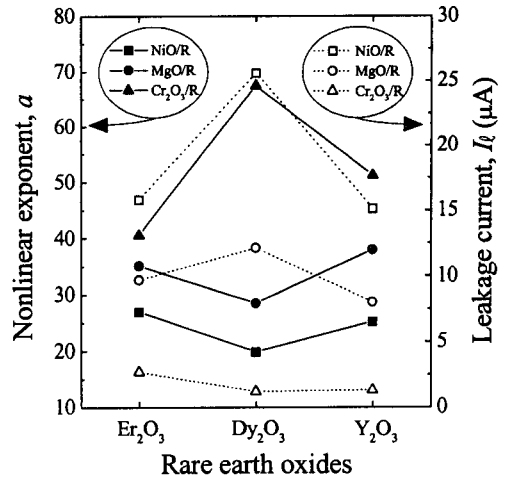


그림 3. 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의  $\alpha$ - $I_l$  특성.

Fig. 3. The  $\alpha$ - $I_l$  characteristics of ZPCMR-based varistors with various additives.

표 1. 첨가물 변화에 따른 ZPCMR계 바리스터의 미세구조 및  $V$ - $I$  특성 파라미터.

Table 1. The microstructural and  $V$ - $I$  characteristic parameters of ZPCMR-based varistors with various additives.

M	R	$V_{1mA}$	$d$	$\rho$	$V_{gb}$	$\alpha$	$I_l$
		(V/mm)	( $\mu m$ )	( $g/cm^3$ )	(V/gb)		( $\mu A$ )
NiO	$Er_2O_3$	104.1	18.6	5.7	1.9	27.0	15.8
	$Dy_2O_3$	109.8	18.4	5.6	2.0	19.8	25.6
	$Y_2O_3$	112.0	17.5	5.6	2.1	25.2	15.1
MgO	$Er_2O_3$	150.0	15.8	5.5	2.4	35.1	9.7
	$Dy_2O_3$	179.1	14.7	5.3	2.6	28.5	12.1
	$Y_2O_3$	169.1	13.6	5.4	2.3	37.9	8.0
$Cr_2O_3$	$Er_2O_3$	166.8	14.2	5.6	2.4	40.5	2.7
	$Dy_2O_3$	220.9	11.5	5.4	2.5	67.4	1.2
	$Y_2O_3$	194.5	11.4	5.3	2.2	51.2	1.3

서로 점차 증가하였다. 입계당 바리스터 전압( $V_{gb}$ )은 모두 전형적인 활성입계의  $V_{gb}$  범위인 2~3 V 내에 존재한다. ZPCMR 바리스터의 비직선성을 고찰함에 있어서 참고적으로 NiO, MgO,  $Cr_2O_3$ 가 첨가되지 않은 ZPCR계 바리스터의 비직선성의 연구 결과를 제시할 필요가 있다. ZPCE 바리스터의  $\alpha$

=34.8,  $I_t=7.4 \mu A$ , ZPCD 바리스터의  $\alpha=37.8$ ,  $I_t=5.4 \mu A$ , ZPCY 바리스터의  $\alpha=22.6$ ,  $I_t=22.3 \mu A$  이다[6-8]. ZPCD 바리스터에 NiO 및 MgO 첨가, ZPCE 바리스터에 NiO 첨가는 오히려 비직선성을 크게 저하시켰다. 또한 ZPCE 바리스터에 MgO 첨가, ZPCY 바리스터에 NiO 첨가는 비직선성에 영향을 미치지 못하였다. 따라서 ZPCE와 ZPCD 바리스터에 NiO와 MgO는 첨가제로서 선택하기에 부적절함을 알 수 있다. 그러나 ZPCY 바리스터에 MgO 첨가 및 ZPCR계 바리스터 전체에  $Cr_2O_3$  첨가는 비직선성을 크게 개선시킨다는 결과에서 첨가제로서의 가능성을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구는 ZPCMR( $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO$ -Metal oxides-Rare earth oxides)계 바리스터의 첨가물 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사한 것이다. 결정립 크기는 어떠한 R에 대해서도 MgO, NiO,  $Cr_2O_3$  순서로 작아졌으며, 밀도는 어떠한 R에 대해서도 NiO,  $Cr_2O_3$ , MgO 순서로 작아졌다. 바리스터 전압은 결정립 크기에 반비례하여 증가하였다. 비직선 지수는 ZPCCR 바리스터에서 현저하게 증가하였고, 누설전류는 비직선 지수와 반대되는 경향을 나타내었다. 특히  $Dy_2O_3$ 가 첨가된 ZPCCR 바리스터는 가장 높은  $\alpha$ 와 가장 낮은  $I_t$ 로, 우수한 비직선성을 나타내었다. 4성분계 ZPCR 바리스터와 비교해볼 때  $Y_2O_3$ 가 첨가된 ZPCMR 바리스터의 비직선성이 비교적 양호하였으나 전체적으로 NiO와 MgO, 그 어느 것도  $Cr_2O_3$  만큼의 특성을 나타내지 못하였다. 결과적으로  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터에서 비직선성에 한하여 첨가제로서의 가능성은  $Cr_2O_3$ 가 가장 우수한 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정 한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국 산업기술평가원에서 지정 한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

#### 참고 문헌

- [1] L. M. Levinson and H. R. Pilipp, "Zinc oxide varistors—a review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. p. 639, 1986.
- [2] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [3] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, p. 736, 1971.
- [4] 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. Amer. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 8, p. 2098, 1993.
- [5] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and crystal phases of praseodymium in zinc oxide varistor ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, p. 2379, 1996.
- [6] 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, No. 9, p. 725, 2000.
- [7] 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. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.
- [8] 남춘우, 윤한수, 류정선, " $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Y_2O_3$ 계 세라믹스의 바리스터 특성", 동의대학교 산업기술연구지, 15권, p 189, 2001.
- [9] J. C. Wursth and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.