

적층형 ZnO 바리스터의 내부전극과 Bi₂O₃와의 반응

김영정 · 김 환* · 홍국선* · 이종국**

선문대학교 공과대학 재료금속공학부

*서울대학교 공과대학 재료공학부

**조선대학교 공과대학 재료공학과

(1998년 6월 21일 접수)

The Reaction of Internal Electrodes with Bi₂O₃ in Multilayer ZnO Varistor

Young-Jung Kim, Hwan Kim*, Kook-Sun Hong* and Jong-Kook Lee**

Division of Mat. & Metall. Eng., Sunmoon Univ.

*Division of Mat. Eng., S.N.U.

**Department of Materials Engineering, Chosun Univ.

(Received June 12, 1998)

요 약

적층형 칩바리스터의 내부전극 Ag-Pd와 바리스터 특성 발현을 위해 첨가하는 첨가물들간의 반응여부를 확인하였다. 1 mol% 이상 Bi₂O₃가 첨가되는 경우 내부 전극과 반응이 일어나 전극구조는 파괴되었다. 반면 통상적인 바리스터 조성(1 mol% 이하의 Bi₂O₃ 첨가)의 경우 미세구조 변화는 없었으나 SEM-EDS 및 TEM-EDS 등을 이용한 분석결과 전극 내부에 Bi₂O₃가 과량 존재하는 것을 확인하였으며 바리스터의 특성 측정결과 항복전압 및 비직선계수가 큰 편차를 가지는 것을 확인하였다. 이는 소결 반응 중 바리스터 내부에 형성된 Bi₂O₃ 액상이 전극내부로 이동하여 Bi₂O₃의 불균일한 분포 및 함량 부족에 기인하는 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

Reactions between Ag-Pd internal electrode materials and Bi₂O₃ in multilayer chip varistor were investigated. For more than 1 mol% Bi₂O₃ in varistor composition, internal electrode structure was destroyed due to the reaction between internal electrode and Bi₂O₃. But for typical varistor compositions (below 1 mol% of Bi₂O₃ content) microstructural changes around the internal electrode were not observed. However, SEM-EDS and TEM-EDS analysis showed the uneven distribution of Bi₂O₃ in the internal electrode, which was due to the migration of Bi₂O₃ to the electrode during sintering. As a result, the nonlinear coefficient of multilayer varistor showed very large distribution as well as the breakdown voltage.

Key words : Multilayer chip varistor, ZnO, Bi₂O₃, Internal electrode

1. 서 론

부도체로 작용하다가 특정전압을 경계로 전류의 흐름이 급격히 증가하여 도체로 작용하는 특성을 지닌 소자를 Varistor(Variable resistor) 또는 Varicon(Variable conductor)이라 한다. 소자의 이러한 전류-전압 비직선 특성을 이용하여 이상전압원으로 부터 부품이나 회로를 보호하거나 또는 노이즈 등을 제거할 수 있다. 바리스터는 송변전 설비의 보호를 위한 대형의 고전류, 고전압용에서 부터 최근 기기의 지능화로 인해 채택이 급격히 늘

어나고 있는 마이크로프로세서 등의 보호를 위한 소형의 저전압용에 이르기까지 다양한 분야에 적용되고 있다. 이상전압원으로 가장 흔한 정전기 방전의 경우 15 kV 이상의 전압이나 방전시간이 수 μ sec로 짧아 에너지 밀도는 휴대용 컴퓨터 및 전화기등의 마이크로프로세서를 비롯한 중요 부품을 손상시키기에 충분하다. 또한 12 V 전원을 사용하는 차량의 경우 스위칭에 의한 유도전류를 비롯한 이상전원으로 부터 각종 지능화 부품을 보호해야 할 필요성이 있다. 그러나 바리스터의 특성상 저전압 작동용 바리스터의 경우 제조에 여러 어려움이 있

다. 바리스터의 작동전압 즉 항복전압은 두 전극사이에 존재하는 입계의 수에 의해 결정되는 것으로 알려져 있고 이때 하나의 입계는 약 2.5~5 V의 항복전압을 갖는다.^{1,3)} 따라서 10 V 정도의 항복전압을 갖는 소자를 제조하는 경우 소자의 두께를 얇게 하거나 입자의 크기를 충분히 키워야 하나 두 경우 모두 제조공정상 여러 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 적층형 바리스터가 1980년초 일본의 Shohata 등에 의해 개발되었다.^{4,5)}

적층형 바리스터는 적층형 칩캐피터와 비슷한 제조공정으로 제조되어 내부전극을 가지며 내부전극 간격 즉 ZnO 세라믹스의 두께를 조절하여 항복전압을 조절할 수 있다. 적층형 바리스터의 경우 내부전극간 간격이 약 30 μm 까지 가능하며 항복전압은 약 8 V까지 저전압용의 제조가 가능하다. 디스크 형 바리스터에 비해 특성상 현저한 장점이 있으나 제조공정상 여러 문제점이 있다. 특히 내부전극을 포함하므로 전극과 세라믹간의 반응 및 소결 후 잔류응력 등은 바리스터 특성에 현저한 영향을 끼친다. 바리스터의 경우 비오염특성은 ZnO에 첨가되는 Bi_2O_3 를 포함하는 여러종의 첨가물에 의해 발현되고 또 그 특성이 좌우된다.⁶⁾ Bi_2O_3 는 824°C의 비교적 저온에서 녹는 저융점 산화물로 ZnO에 첨가되는 경우 900°C 이상에서는 완전히 액상으로 존재한다.⁷⁾ 따라서 ZnO 바리스터 소결온도인 1100~1200°C의 온도에서 Ag, Pd 또는 Ag-Pd 합금과도 반응하여 적층형 칩부품의 전극구조를 파괴시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Pt를 내부전극으로 사용하여 전극과의 반응을 억제하거나 바리스터 조성에 Bi_2O_3 가 배제된 그라스 프릿을 함유하는 조성의 개발관련 연구가 진행되고 있다.^{8,9)} 그러나 그라스 프릿만을 함유하는 바리스터의 경우 전기적 특성 열화등이 문제가 되고 있다. Pt 전극의 경우 고가로 인해 Ag-Pd 전극으로 대체하려는 연구가 진행중에 있으며 Ag-Pd 전극과 Bi_2O_3 간의 반응여부에 대해서로 상이한 결과를 발표하고 있다.^{10,11)} 즉 Shohata⁵⁾ 등과 Wang¹⁰⁾ 등은 Ag-Pd 내부전극과 Bi_2O_3 간의 반응으로 적층부품 특성 발현에 문제가 있음을 보고하였다. 반면 Zivic¹¹⁾ 등은 특성 발현에 문제가 없음을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 Ag-Pd 내부 전극과 순수 ZnO와의 반응 및 바리스터 특성을 발현하는 첨가물을 함유하는 ZnO와의 반응여부 및 전기적 특성의 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경 및 투과전자현미경을 통한 계면 관찰, 분석 및 전기적 특성을 측정하였다. Bi_2O_3 를 과량 포함하는 ZnO 바리스터의 경우 내부전극 소멸여부와, 통상적인 바리스터 조성 즉 1 mol% 이하의 Bi_2O_3 함량을 갖는 소자에 대해 TEM 등을 이용 Bi_2O_3 분포 및 미세구조상의 변화를 관찰하였다. 또한 비직선 계수 및

항복전압의 측정으로부터 간접적으로 전극과 ZnO와의 반응 여부를 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. Ag-Pd 전극과의 반응성 분석용 시편제조(순수 ZnO/Ag-Pd, ZnO+1 종 첨가물/Ag-Pd, ZnO 바리스터 조성/Ag-Pd)

내부전극으로 사용되는 Ag-Pd와 ZnO 또는 바리스터 특성 발현을 위해 첨가하는 첨가물과의 반응성을 확인하기 위해 순수한 ZnO, ZnO에 Sb_2O_3 , MnO_2 , CoO 등 주요첨가물이 하나씩 포함된 조성의 분말($\text{ZnO}+0.5\sim 1.0$ mol% Sb_2O_3 , $\text{ZnO}+0.5\sim 1.0$ mol% MnO_2 , $\text{ZnO}+0.5\sim 1.0$ mol% CoO), ZnO에 Bi_2O_3 가 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mol% 함유된 조성의 분말 그리고 바리스터 특성을 갖는 조성의 분말(CoO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , TiO_2 , NiO , Al_2O_3 , B_2O_3 를 함유)에 Bi_2O_3 를 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol%로 변화시킨 분말을 통상적인 불밀 분쇄방식 및 체기를 방법으로 제조하였다. 이때 사용된 ZnO 분말은 일본 Shoeni사의 공업용으로 순도 99.9% 이상, 초기 입자 평균크기는 0.6 μm 이었으며 첨가체들의 초기 평균입경을 2 μm 이하로 제한하여 선정 사용하였고 ZnO 입자와의 크기 차이를 고려 불밀로 분쇄한 후 사용하였다. 제조된 분말을 50 kg/cm^2 의 성형압으로 1차 성형한 후 표면에 Ag-Pd 금속분말을 도포였고 다시 같은 조성의 분말을 충전한 후 200 kg/cm^2 의 성형압으로 성형하여 금속전극을 포함하는 샌드위치형 시편을 제조하였고 이를 다시 정수압 성형하였다. 성형체를 1100°C, 1200°C에서 각각 2시간 동안 소결한 후 연마하여 광학 현미경 및 주사전자현미경을 이용 계면을 관찰 및 성분분석을 하였다. 여기에 사용된 Ag-Pd(7:3)는 내부전극용 페이스트로 제조되는 경우 첨가되는 저융점 산화물 그라스 프릿 등에 의한 바리스터 특성의 변화 등의 효과를 방지하기 위해 입자크기 5 μm 이하의 금속 분말을 사용하였다.

2.2. 적층형 칩바리스터에서 전극과 ZnO 바리스터의 반응성 분석

적층형 칩부품의 경우 넓은 전극면적으로 인해 전극과 세라믹과의 반응이 특성에 큰영향을 끼칠 수 있다. Bi_2O_3 의 첨가량 변화에 따른 반응현상을 실험하기 위해 바리스터중의 다른 첨가물(CoO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , TiO_2 , NiO , Al_2O_3 , B_2O_3)의 함량은 고정하고 Bi_2O_3 의 함량을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 그리고 2.0 mol%로 변화시켜 분말을 제조하였다. 비중이 큰 첨가물이 테이프 캐스팅 후 건조과정중 침강하는 것을 방지하기 위해 첨가물만을 분쇄한 후 하소하여 ZnO 분말에 일정량 첨가한 후

분쇄, 혼합하여 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄한 후 유기 첨가제(toluene과 MEK 용매계, 상용 menhaden fish oil 분산제, BBP 가스제, PVB 결합제)와 함께 혼합하여 스러리를 제조하였고 닥티브레이드 후막성형기를 이용 세라믹 그린 시트를 제조하였다. 페이스트 상으로 제조된 상용 Ag-Pd 전극을 이용 전극을 인쇄하였고 이들을 적층하여 가압한 후 절단하여 1100°C에서 2시간 소결하였다. 소결 후 외부전극을 인쇄, 소부한후 전류-전압 관계를 측정하여 비직선계수를 계산하였고 항복전압을 측정하였다. 적층형 바리스터를 절단한 후 연마하여 광학 현미경, 전자현미경 및 투과전자현미경을 이용 내부전극과 바리스터간 계면의 미세구조를 관찰하였고 SEM-EDS, TEM-EDS를 이용 성분분석을 하였다.

3. 결 과

3.1. 순수 ZnO 또는 1종의 첨가물을 포함하는 ZnO와 Ag-Pd 전극과의 반응

MnO₂, Sb₂O₃, CoO 등의 바리스터 특성을 발현하는 주첨가제를 1종 포함하는 ZnO와 Ag-Pd 전극간 미세구

조상의 반응 즉 새로운 반응층의 생성은 확인할 수 없었으나 첨가물의 영향으로 소결 특성에 영향을 끼쳐 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 ZnO 입자 크기가 현저한 차이를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 첨가물에 무관하게 1100°C에서 2시간 소결하는 경우 소결은 거의 진행되지 아니하였다. Fig. 1(a)의 경우 순수한 ZnO에 Ag-Pd를 내부전극으로 넣어 1200°C에서 2시간 소결한 사진으로 소결이 진행된 것을 확인할 수 있으나 (b) 사진의 경우 ZnO에 Sb₂O₃를 0.5 mol% 첨가하여 제조된 소결체로 소결이 진행되지 않았으며 전극과의 반응 또한 일어나지 아니하였다. 사진에는 나타내지 아니하였으나 ZnO에 CoO, MnO₂를 첨가하여 제조한 소결체의 미세구조를 관찰하였고 내부전극 계면 주변에 대한 성분분석결과를 Table 1에 나타내었다. 전극내부에서 미량의 Zn 및 첨가물 Sb, Co, Mn이 각각 검출되어 소결중 미량첨가물이 ZnO 바리스터에서 전극으로 이동한 것을 확인하였다.

ZnO에 Bi₂O₃를 0.5, 1.0, 5.0 mol%로 첨가하여 Ag-Pd 내부전극과 동시 소결한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 0.5 mol% Bi₂O₃ 첨가된 경우 전극구조가 유지되었으나 1.0 mol% Bi₂O₃가 첨가되는 경우 부분적으로 전극물질이 소멸되었으며, Bi₂O₃의 함량을 5.0 mol%로 증가시켜 소결하는 경우 전극은 소멸되어 흔적만을 남기었다.

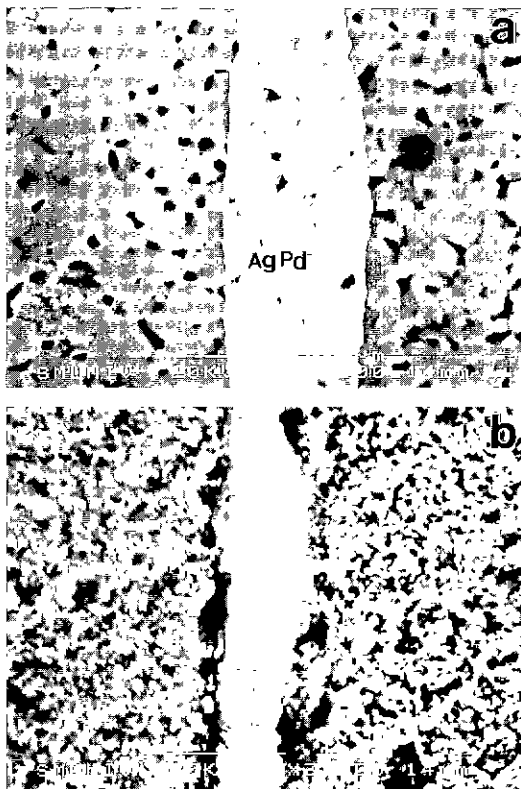


Fig. 1. SEM micrographs of the interface of a) pure ZnO and b) 0.5 mol% Sb₂O₃ containing ZnO.

Table 1. SEM-EDS Analysis on Internal Electrode and ZnO Grain

	Ag-Pd internal electrode (atomic%)		ZnO grain (atomic %)	
ZnO/Ag-Pd	Zn	4.2	Zn	87.4
	Ag	66.8	Ag	8.9
	Pd	29.0	Pd	3.7
ZnO+5 mol%B ₂ O ₃ /Ag-Pd 전극소멸	Zn	23.8	Zn	95.0
	Ag	0.7 ^σ	Ag	*
	Pd	0.3 ^σ	Pd	*
	Bi	75.2	Bi	5.0
ZnO+1.0 mol% Sb ₂ O ₃ /Ag-Pd	Zn	9.2	Zn	98.2
	Ag	62.8	Ag	0.2 ^σ
	Pd	27.8	Pd	0.2 ^σ
	Sb	0.2 ^l	Sb	1.4
ZnO+0.5mol% CoO/Ag-Pd	Zn	2.5	Zn	99.2
	Ag	67.5	Co	0.5
	Pd	30.0	Ag	^l
	Co	*	Pd	*
ZnO+0.5mol% MnO ₂ /Ag-Pd	Zn	3.6	Zn	99.5
	Ag	66.9	Ag	^l
	Pd	29.1	Pd	^σ
	Mn	0.3 ^σ	Mn	0.5

^σ2 sigma 이하

내부전극으로 Ag-Pd 계열을 사용하는 경우 전극구조가 유지되기 위해서는 Bi_2O_3 의 함량을 1.0 mol% 이하로 제한하여야 함을 알 수 있다.

ZnO 바리스터의 경우 첨가물로 6종 이상을 함유하며 이들 첨가물은 소결 과정 중에 다양한 화합물이 형성 및 분해된다.^{4,6)} 특히 바리스터의 비직선 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려진 Bi_2O_3 의 경우 소결온도에 따라 여

러 종류의 상이 존재하며 바리스터 조성내에서 600~700°C부터 상변태등이 일어나고 900°C 이상에서는 완전히 액상으로 존재한다. 따라서 1200°C에서 소결하는 경우 형성된 액상이 Ag-Pd 내부전극과 반응하는 것으로 추정된다. 이러한 반응 정도는 액상량 즉 첨가된 Bi_2O_3 의 량에 의존하여 1.0 mol% 이상 첨가되는 경우 형성된 액상은 ZnO 입계에서 일부 전극부위로 이동하여 Ag, Pd와 반응한 후 냉각중 액상은 다시 ZnO 입계로 이동하여 전극 구조를 공동화시키는 것으로 추정되며 이러한 현상은 Fig. 3의 SEM-EDS 맵핑으로부터 확인할 수 있었다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 전극내부로 Zn의 확산과 ZnO 입자 부위로 Ag 또는 Pd의 상호 확산을 확인할 수 있었다. Ag, Pd의 정량적인 분석은 SEM-EDS의 분해능을 벗어나서 불가능하였으나 정성적으로 ZnO 입자 내부에 존재하는 것을 확인하였다. Bi_2O_3 를 포함하지 않는 경우 전극내부에 Zn가 수 mol% 존재하였으며 5 mol% 이상의 Bi_2O_3 를 함유하는 ZnO의 경우 Ag-Pd 내부전극은 소결온도에 무관하게 소멸되어 주변의 미세구조가 변화되었으며 이를 Fig. 2에서 관찰할 수 있다. 또한 전극주변을 SEM-EDS를 이용 성분 분석한 결과 다량의

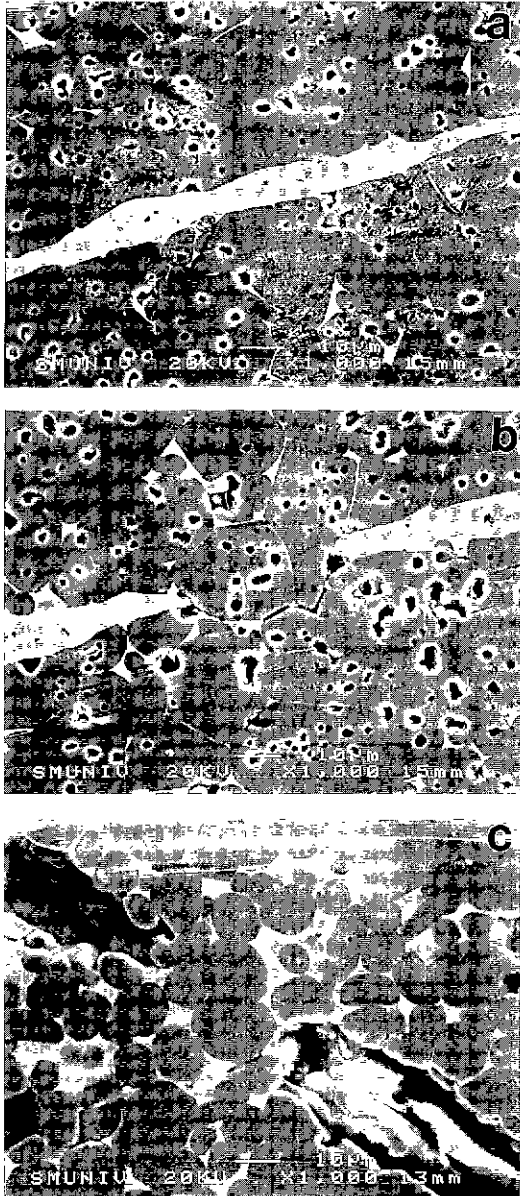


Fig. 2. SEM Micrographs of a) ZnO+0.5mol% Bi_2O_3 , b) ZnO+1.0mol% Bi_2O_3 and c) ZnO+5.0mol% Bi_2O_3 .

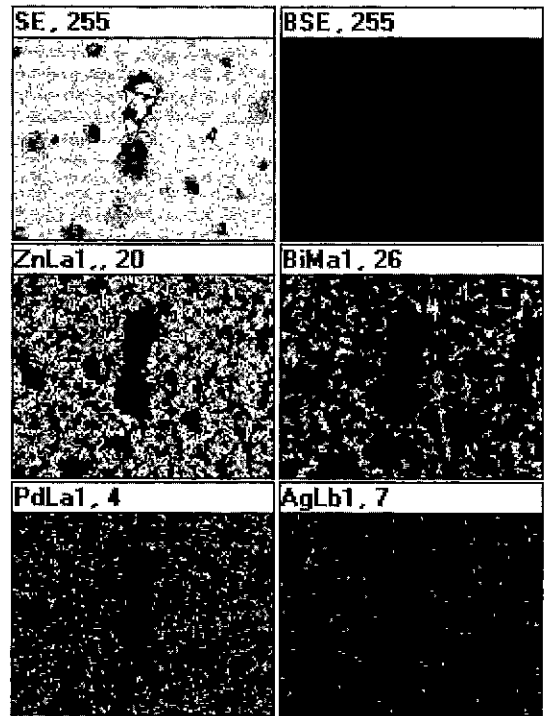


Fig. 3. SEM-EDS mapping of interface between Ag-Pd electrode and grain with 5 mol% Bi_2O_3 in ZnO.

Ag와 Pd가 존재하는 것을 확인하였다. 그러나 ZnO 입자 자체는 Bi₂O₃가 배제된 순수한 ZnO로 존재하였다. Fig. 3에 5 mol% Bi₂O₃를 함유하는 ZnO 시편 전극주변의 SEM-EDS mapping결과를 나타내었다. 전극 물질의 소멸과 함께 주변에 Ag, Pd가 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있다.



Fig. 4. SEM micrographs of a) ZnO+0.1 mol% Bi₂O₃, b) ZnO+0.5 mol% Bi₂O₃ and c) ZnO+0.7 mol% Bi₂O₃.

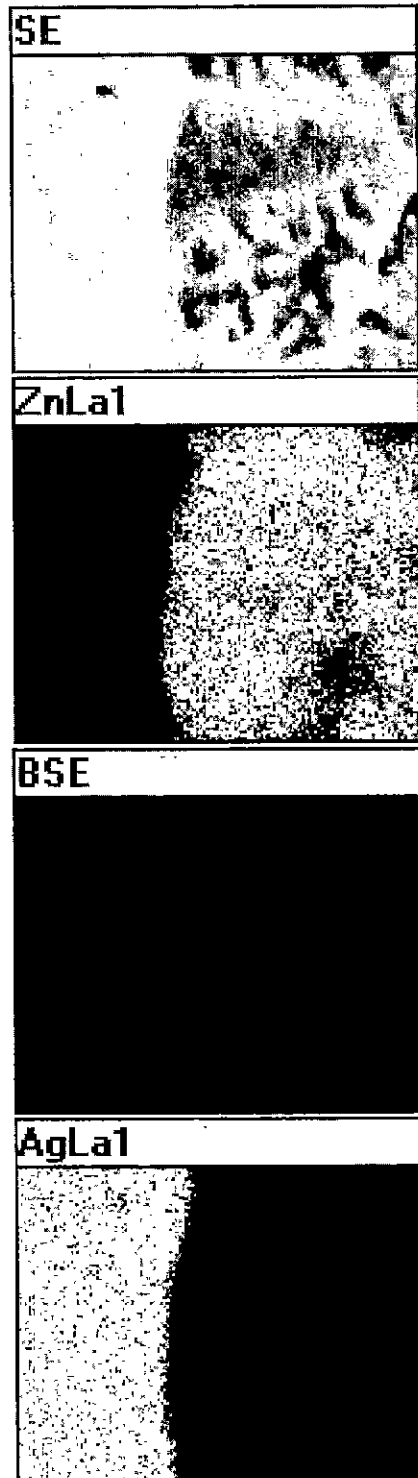


Fig. 5. SEM-EDS mapping of the interface between Ag-Pd electrode and grain with 0.7 mol% Bi₂O₃ in ZnO varistor composition.

3.2. 바리스터 특성을 갖는 첨가물계에서 Bi₂O₃ 함량 변화에 따른 전극과의 반응

Masuoka³⁾ 이후 통상적인 바리스터의 조성에서 Bi₂O₃은 1.0 mol% 이하로 첨가되고 있으며 본 연구에서 사용한 조성도 마찬가지이다. 바리스터 조성에서 다른 첨가물 함량을 고정시킨 후 Bi₂O₃의 함량을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol%로 변화시켜 내부전극과의 반응성을 관찰한 결과 현미경 조직상으로는 Bi₂O₃의 첨가량 변화에 따른 미세구조의 변화 및 어떠한 반응상도 확인할 수 없었다 (Fig. 4). SEM-EDS를 이용 분석한 결과 전극주변은 Bi₂O₃의 첨가량에 무관하게 Bi₂O₃가 검출되지 않았으나 전극내부에서는 3~7 atomic%의 Zn가 검출되었다. 한편 ZnO 입계에서 Ag와 Pd가 1 atomic% 이하로 검출되었으나 이는 정량분석 오차 범위내에 있어서 단지 Zn와 Ag, Pd가 상호이동 하고 있다는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 5에 나타낸 SEM-EDS 맵핑으로 확인할 수 있는 바 계면에 제2상은 존재하지 아니하였고 이로 인해 내부전극과 ZnO 입계의 명확한 계면이

관찰된다.

3.3. 적층형 칩바리스터의 Bi₂O₃ 함량 변화에 따른 내부 전극과의 반응

Fig. 6에 테이프 적층기술에 의해 제조된 칩바리스터의 전극구조 사진을 나타내었다. Fig. 6(a)의 경우 0.5 mol% Bi₂O₃를 첨가하여 제조한 적층형 칩바리스터의 조직사진이며 Fig. 6(b)의 경우 2.0 mol% 첨가하여 제조한 칩바리스터의 사진으로 부분적으로 전극이 소멸된 것을 관찰할 수 있다. 전극구조가 유지된 Fig. 6(a)의 0.5 mol% Bi₂O₃가 첨가된 칩부품에 대해 SEM-EDS 맵핑 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. SEM-EDS 점 분석으로는 나타나지 않았던 Bi가 전극내 과다 분포하는 현상을 관찰하였다. 불균일 분포의 확인 및 정량적인 분석을 위해 TEM-EDS를 이용 분석을 하였다. Fig. 8에 사진 및 Table 2에 계면을 경계로 분석한 성분분석 결과를 나타내었다. 12번 및 13번을 제외하고는 각 분석 점 간격이 70 nm이었으며 이때 분석 전자빔 크기는 7 nm이었다. 분석오차를 고려하더라도 첨가물의 불균질한 분포를 확인할 수 있다. 또한 내부전극내에서 불균일하게 과량 Bi가 검출되는 현상은 특이하다.

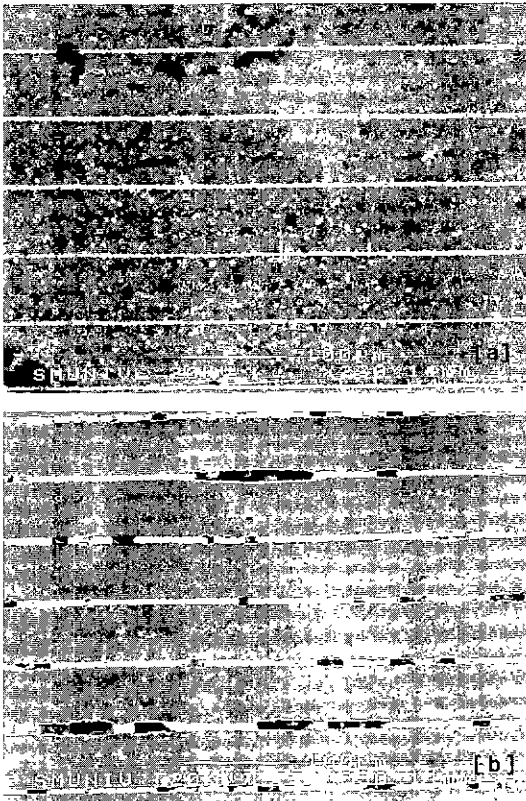


Fig. 6. SEM micrographs of multilayer chip varistor containing (a) 0.5 mol% Bi₂O₃ and (b) 2 mol% Bi₂O₃.

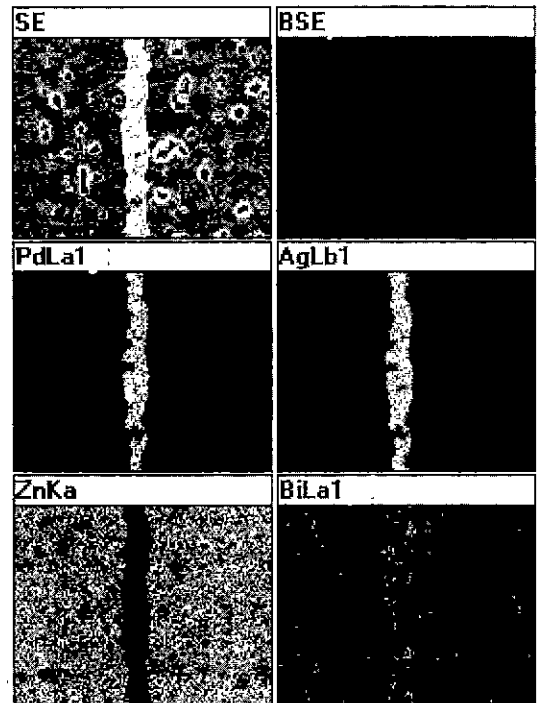


Fig. 7. SEM-EDS mapping on multilayer ZnO varistor containing Ag-Pd internal electrode.

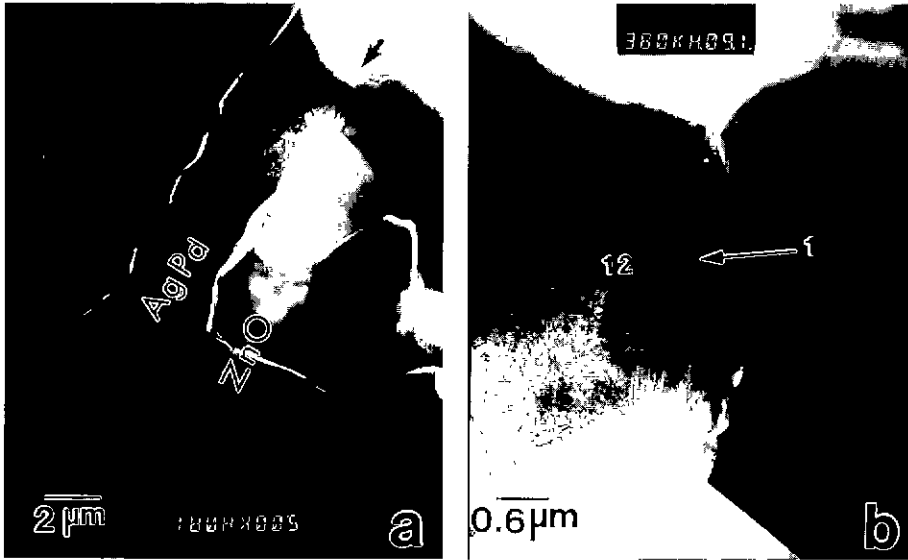


Fig. 8. TEM Micrographs of multilayer chip ZnO varistor (a) low and (b) high magnification.

Table 2. TEM-EDS Analysis on the Interface in Fig. 8(b)

(atomic %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Zn	76.6	76.0	77.3	74.6	45.6	15.5	7.7	6.0	6.0	5.7	4.6	5.4	8.8
Ag		0.6		3.7	33.8	59.3	64.0	63.6	62.0	62.3	63.5	62.4	58.8
Pd		0.2		0.4	12.2	22.3	27.8	30.0	31.2	31.7	31.5	32.2	30.5
Bi	0.2	0.5				0.15					0.4		1.4
Co	2.6	1.2	2.9	2.8	1.5	0.8	0.4			0.2			0.2
Mn	9.4	9.1	9.3	9.9	4.8	1.8	0.2		0.6	0.2			0.4
Sb	10.5	12.0	10.5	7.0	2.0								

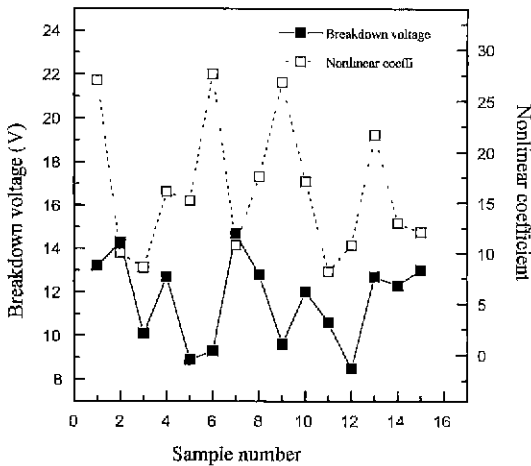


Fig. 9. Breakdown voltage and nonlinear coefficient of multilayer varistor sintered at 1,100°C.

3.4. 적층형 칩바리스터의 전기적 특성

전극구조의 변화없이 바리스터 및 전극구성 원소의

상호 확산반응이 일어난 바리스터에 대해 바리스터의 기본적인 특성인 전류-전압관계를 측정하였고 이를 이용 비직선 계수를 계산하였다. 전류가 1 mA, 0.1 mA 흐름때의 전압을 이용 계산하였다. Fig. 9에 바리스터 전압과 비직선계수의 분포를 도시하였다. 해당 바리스터 조성을 디스크 형 바리스터로 제조하였을 경우 비직선 계수는 60 이상을 나타내었으나 이를 칩부품으로 제조하는 경우 13~22로 저하되었고 넓은 분포를 하였으며 항복전압 또한 9~15 V로 큰 편차를 나타내었다.

4. 고 찰

4.1. Bi₂O₃와 내부전극과의 반응

바리스터 특성을 나타내기 위해 첨가된 첨가물을 포함한 ZnO는 소결반응중 소결온도 변화에 따라 Bi나 Mn, Sb 등과 함께 다양한 화합물을 형성하며 이들 반응은 다양한 첨가물 종류로 인해 복잡한 거동을 한다. 600~700°C에서부터 형성되기 시작하는 액상은 Sb, Mn 등과 함께 소결온도에 따라서 다양한 성분을 함유

하는 pyrochlore상과 spinel상을 형성한다. 이러한 반응에 Bi 액상이 관계가 되고 반응 결과 생성된 제 2상에 의해 바리스터의 제반 특성이 좌우된다. 또한 Bi 산화물의 경우 계면 또는 삼중점에 존재하여 바리스터의 비직선 특성을 조절하는 것으로 알려져 있다. 액상의 Bi 화합물은 소결 중 계면에 존재하여 액상 소결을 유도하나 냉각 중 계면에서 빠져 나와 삼중점에 모이게 된다. 그러나 Bi의 함량이 증가되는 경우 액상량이 증가되어 Fig. 2에서 확인되었듯이 1 mol% 가량 첨가되는 경우 액상이 ZnO 입자를 둘러 쌓고 있음을 알 수 있다. 소결과 정중 생성된 액상은 내부전극으로 침투하여 Ag-Pd 분말을 적시게 되고 소결 진행에 따라 Ag-Pd와 반응하여 액상을 형성하는 것으로 추정된다. 내부전극과의 반응으로 형성된 액상은 소결 후 냉각 중 ZnO 입체와 삼중점으로 빠져나가는 것으로 추정된다. 이러한 추정은 전극이 소멸된 시편에 대한 SEM-EDS 분석 결과에서도 알 수 있는바 Ag나 Pd 모두 ZnO 입체에 균일한 분포를 한다(Fig. 3). 반면 Bi 액상량이 한계값 이하인 경우 생성된 액상은 ZnO 입자간 계면에만 존재하거나 또는 전극간 내부에 존재하더라도 형성된 액상량은 충분하지 않아 전극과 반응하여 전극을 소멸시키지 못하는 것으로 추정된다. 이러한 추정은 Fig. 7에 나타난 적층형 칩 바리스터의 성분분석 결과에서도 알 수 있는바 Bi의 분포가 전극내에서 더 높게 나타나는 것으로부터 소결 중 이동한 Bi액상이 잔존한 결과로 추정할 수 있다. TEM-EDS를 이용한 내부전극에 대한 성분분석 결과를 나타낸 Fig. 8에서 확인되었듯이 Bi의 분포가 불연속적으로 변하여 일부에서 Bi가 과량으로 검출되었으며 이 또한 소결 중 세라믹스내에서 이동한 Bi 화합물이 잔류한 결과로 추정할 수 있다.

4.2. 내부전극 반응과 전기적 특성

바리스터의 전압 전류 관계의 비오름 거동은 Bi_2O_3 의 첨가와 깊은 관련이 있다. Bi_2O_3 입체 존재에 관해서는 연구자마다 다른 보고가 있으나^{12,13)} 대체로 입체에 Bi가 수층이 존재하고 이들이 장벽으로 작용하는 것으로 설명이 되고 있다. 바리스터의 비직선계수는 적정범위 내에서는 Bi 함량이 크게 의존한다. 따라서 뛰어난 전기적 특성을 발현하기 위해서는 첨가물과 함께 미세구조의 제어 또한 필요한데 전극간에 많은 입자가 존재하는 디스크형 바리스터의 경우 문제가 되지 않으나 전극간격이 좁은 적층형 칩부품의 경우 균질한 미세구조가 특히 요구된다. 본 연구의 경우 전극간 바리스터의 평균 두께는 60 μm , 전극 두께는 5 μm 이며 이때 설계 항복전압은 약 12 V이다. 입체당 항복전압을 3V로 추정하는 경우 전극간 입자의 수는 4~5개로서 균일한 입계특성이

보장되지 아니하는 경우 비직선계수를 포함하는 전기적 특성이 큰 영향을 받게 된다. 실험결과(Fig. 9) 비직선계수의 큰 편차는 전극과 첨가물과의 반응에서 그 원인을 찾을 수 있다. 즉 소결반응중 형성된 액상 Bi_2O_3 와 전극과 반응이 일어나는 경우, ZnO에 첨가된 Bi_2O_3 의 함량에 변화가 발생하며 이러한 변화가 ZnO 입계에서 불균일하게 발생하여 냉각 시 균일한 계면구조 형성이 불가능하게 되고 이로 인해 ZnO 입계특성에 변화가 오며 따라서 비직선계수 특성이 저하된 것으로 추정된다. 즉 소결과정에서 전극내로 침투한 액상 Bi_2O_3 로 인해 ZnO 바리스터내의 Bi 함량 변화 및 Bi 분포의 불균일이 발생하고 이로 인해 낮은 비직선 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

5. 결 론

ZnO 바리스터와 Ag-Pd 전극간 반응으로 인한 미세구조상의 변화 및 화학적 변화 그리고 이로 인한 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위해 순수한 ZnO 및 첨가물을 함유하는 ZnO 그리고 바리스터 조성을 갖는 ZnO와 Ag-Pd 전극간 반응을 고찰하였다. 통상적으로 사용되는 첨가물의 범위내에서 내부전극과 바리스터 반응은 상호 확산만이 확인되었다. 반면 Ag 또는 Pd와 반응성이 뛰어난 것으로 알려진 Bi_2O_3 간 반응을 확인하기 위해 ZnO 또는 바리스터 조성의 ZnO에 Bi_2O_3 의 첨가량을 바꾸어 실험한 결과 Bi_2O_3 가 과량 즉 1.0 mol% 이상 첨가되는 경우 전극재료가 소멸되었다. 또한 Bi_2O_3 가 0.7 mol% 이하 첨가되는 경우 미세구조상의 변화가 관찰되지는 아니하였으나 내부전극층에서 과량의 Bi_2O_3 가 불균일하게 검출되었으며 항복전압이나 비직선계수가 큰 편차를 나타내었다. 이는 소결반응중 형성된 액상 Bi_2O_3 가 내부전극으로 이동하여 ZnO 바리스터내에 Bi_2O_3 가 불균일하게 분포하는 것에 기인하는 것으로 사료되었다. 이와 같은 반응은 Bi_2O_3 가 첨가된 ZnO 바리스터의 경우 피할 수 없는 현상으로 특성이 뛰어난 적층형 칩바리스터를 제조하기 위해서는 Bi_2O_3 가 첨가되지 않은 조성개발을 하거나, Bi_2O_3 를 포함하는 경우 최적의 첨가물 조성개발과 아울러 적절한 내부전극의 선정이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었음에 감사를 드립니다. 적층형 칩부품 제조는 (주)유유 세라믹사업부에서 제조하였으며 이에 관계자에게 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. J.T.C. van Kemenade and R.K. Eijnthoven. "Direct Determination of Barrier Voltage in ZnO Varistors" *J. Appl. Phys.*, **50**(2), 938-941 (1979).
2. Joe Wong. "Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **47**(11), 4971-4974 (1976).
3. Gun Yong Sung, Chong Hee Kim and Myung Hwan Oh, "Effect of Grain Size Distribution on The Barrier Voltage of ZnO Varistors," *Advanced ceramic Materials*, **2**(4), 841-847 (1987).
4. Utsumi *et al.*, Voltage Dependent Nonlinear Resistor, U.S.Pat. 4,290,041. sep.15, 1981.
5. N. Shohata *et al.*, "Multilayer Ceramic Chip Varistor," pp.329-337 in Ceramic Transaction Vol. 3, Advances in Varistor Technology, Edited by L. M. Levinson.
6. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736-746 (1971).
7. Debashis and Richard C. Bradt, "Grain Growth of ZnO During Bi₂O₃ Liquid-phase Sintering." *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2529-2534 (1992).
8. Jenn-Mong Wu and Jiin-Iyu Shyu, "Electrical Properties and Degradation Improvement of ZnO Varistors Doped with PbO-B₂O₃ Based Glasses" *J. Mat. Sci.*, **24**, 1881-1888 (1989)
9. Keiji Kobayashi, "OH-related Capacitance-voltage Recovery Effect in MOS Capacitors Passivated by Fluorid-containing ZnO-B₂O₃-SiO₂-P₂O₅ Glasses," *J. of Solid State Chem.*, **118**, 212-214 (1995).
10. S.F. Wang, W.Huebner, "Interaction of Ag/Pd Metallization with Lead and Bismuth Oxide-based Fluxes in Multilayer Ceramic Capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2329-2352 (1992).
11. Z. Zivic and M. Kosec, "Properties of a 4 Volt Multilayer Chip Varistor," Proceedings MIEL-SD92, MI-DEM, Ljubljana, 1992, pp.419-424.
12. Lionel M. Levinson and H.R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **46**(3), 1332-1341 (1975).
13. David R. Clarke. "The Microstructural Location of the Intergranular Metal-oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor." *J. Appl. Phys.*, **49**(4), 2407-2411 (1978).