

Zn-Pr-Co-Dy-M(M=Ni, Mg, Cr) 산화물계 바리스터의 전기적, 유전적 특성

Electrical and Dielectric Characteristics of Zn-Pr-Co-Dy-M(M=Ni, Mg, Cr) Oxides-Based Varistors

남춘우^{1,a}, 박종아¹

(Choon-Woo Nahm^{1,a} and Jong-Ah Park¹)

Abstract

The microstructure, electrical and dielectric characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃-based varistors were investigated without and with various metal oxide additives(NiO, MgO, Cr₂O₃). The average grain size decreased in the range of 18.4~11.5 μm, in order of NiO→MgO→Cr₂O₃ and the density decreased in the range of 5.62~5.33 g/cm³ in order of NiO→Cr₂O₃→MgO. While, the nonlinear exponent increased in the range of 19.8~67.4 in order of NiO→MgO→Cr₂O₃ and the leakage current decreased in the range of 25.6~1.2 μA in order of NiO→Cr₂O₃→MgO. Among all varistors, the Cr₂O₃-added varistor exhibited the highest nonlinearity, with a nonlinear exponent of 67.4 and a leakage current of 1.2 μA. Furthermore, this varistor exhibited the lowest dielectric dissipation factor of 0.0407.

Key Words : Varistors, Electrical properties, Nonlinearity

1. 서 론

현대산업의 선두주자격인 정보통신 및 항공우주와 같은 첨단산업의 시스템은 한층 더 고집적화, 고기능화, 소형·경량화되어 가고 있다. 따라서 전자부품은 더욱 경박단소화되고, 전자회로는 고집적화됨으로서 필연적으로 절연내력이 저하된다. ZnO 바리스터는 제한된 절연내력을 보상하여 시스템의 신뢰성을 향상시키는 대표적인 반도체 세라믹스 수동소자이다. ZnO 바리스터는 전압에 따라 급격한 저항의 변화를 보이는 전압의존성 저항체로서 항복전압인 바리스터 전압 이하에서는 절연체, 이상에서는 도전체로서 동작하며, 비직선적인 전압-전류 특성을 대칭적으로 나타낸다. 일반적으로 바

리스터는 피보호 소자, 회로 및 시스템의 전단에 병렬로 연결되어 과도이상전압·전류로 대표되는 썬지 침입시 접지로 방출시켜 오손, 오동작, 파괴를 방지하는 가장 효과적인 수단으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 결정립-입계-결정립으로 구성된 마이크로 바리스터가 3차원적으로 무질서하게 배열되어 있어 에너지 흡수능력이 우수하므로 각종 썬지로부터 전자기기를 보호하는 썬지흡수기에서 전력설비를 보호하는 피뢰기에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다[1-3].

Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터는 본질적으로 비직선 유발물질인 희토류 산화물인 Pr₆O₁₁가 첨가된 것이다. 이 바리스터는 결정립과 입간상으로 구성된 단순한 미세구조를 나타내어 활성적인 입계면적을 크게 증가시켜 일정 부피 내에서 유효 입계수를 증가시킴으로서 썬지흡수능력이 우수하다. 또한 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터와는 달리 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO의 3성분계만으로도 30이상의 높은 비직선 지수를 나타내어 응용가능성이 높다고 할 수 있다[4-18].

1. 동의대학교 전기공학과

(부산광역시 부산진구 엄광로 995)

a. Corresponding Author : cwnahm@deu.ac.kr

접수일자 : 2004. 6. 3

1차 심사 : 2004. 6. 26

심사완료 : 2004. 7. 5

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계 세라믹스로 구성되는 기본 조성물에 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터에 통상적으로 미량 첨가되어 특성개선을 꾀하는 NiO, MgO, Cr₂O₃ 금속 산화물을 Pr₆O₁₁계에 적용시켜 미세구조 및 전기적 특성을 탐색하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

ZnO(Aldrich Chem. USA), Pr₆O₁₁(Aldrich Chem. USA), CoO(Aldrich Chem. USA), Dy₂O₃(Kojundo Chem. Japan)로 구성되는 시료에 각각 NiO(Kojundo Chem. Japan), MgO(Kojundo Chem. Japan), Cr₂O₃(Kojundo Chem. Japan)를 조성식 97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Dy₂O₃+0.5 mol% Metal oxides(NiO, MgO, Cr₂O₃)에 따라 순도 99.9 % 시료를 10 μg의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 채분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료부계의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 체거름하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4℃/min의 상승·하강율로 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 경면가공하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편을 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로 결정되었다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{\text{eff}}}{MN_{\text{eff}}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff} 는 테스트 선의 유효길이, M 은 SEM

의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다[19]. 바리스터 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식 (2)로 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서 ρ_0 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 High Voltage Source Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압이고, 누설전류(I_1)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비직선지수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (3)$$

여기서 V_1 와 V_2 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

유전특성은 100 Hz~2 MHz 범위의 주파수를 갖는 1 V_{rms} 소신호를 사용하여 RLC 미터(Quadtech 7600)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 첨가물 변화에 따른 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 전체 바리스터는 고상소결에 기인하여 결정립과 입간상만이 존재하는 전형적인 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 단순 미세구조를 나타내었다[5,6,14,15]. NiO 첨가는 평균 결정립 크기(d)를 18.4 μm로 첨가전(15.5 μm)과 비교하여 증가시킨 반면 나머지 첨가물은 감소시킨 것으로 나타났다. 밀도(ρ)도 NiO 첨가는 첨가전(5.62 g/cm³)과 비교하여 변화가 없는 반면 MgO 및 Cr₂O₃의 첨가는 각각 5.33 g/cm³, 5.43 g/cm³로 감소하였다. 첨가물 변화에 따른 미세구조 파라미터를 표 1에 요약하였다.

그림 2는 바리스터의 첨가물 변화에 따른 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 바리스터는 인가전압에 따라 비전도상태인 전항복영역(I)과

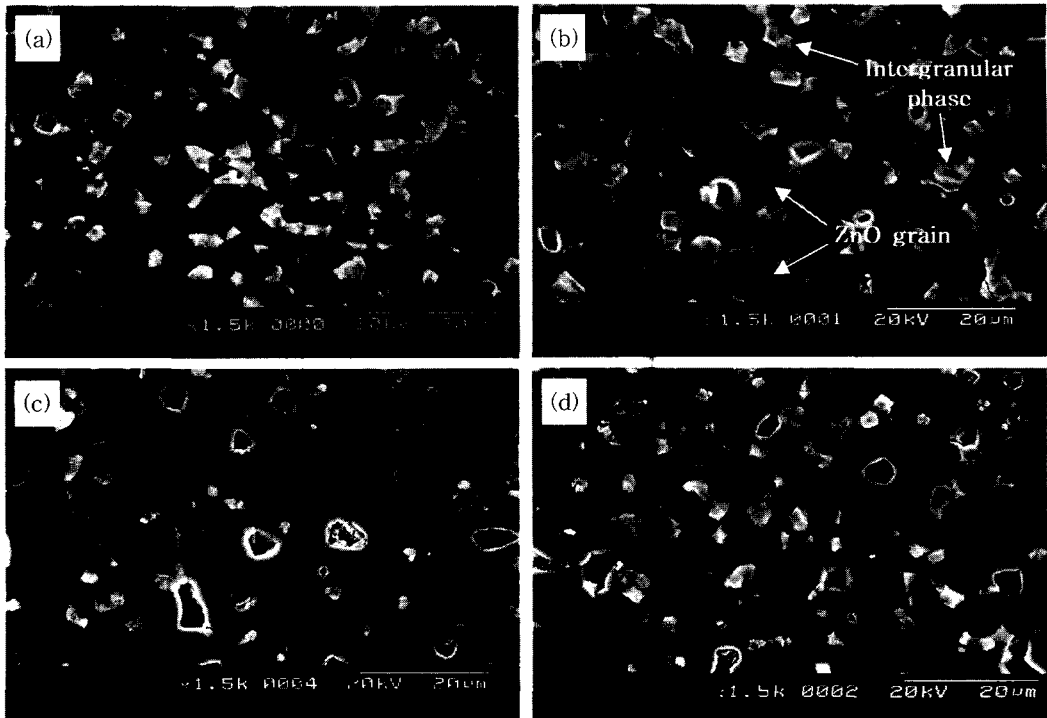


그림 1. 첨가물 변화에 따른 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of varistor ceramics with various additives; (a) without, (b) NiO, (c) MgO, and (d) Cr₂O₃.

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

Table 1. Microstructural and V-I characteristic parameters of varistors with various additives.

| Metal oxides | d (μm) | ρ (g/cm^3) | V_{1mA} (V/mm) | α | I_L (μA) |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------|----------|-------------------------|
| without | 15.5 | 5.62 | 157.8 | 37.7 | 5.3 |
| NiO | 18.4 | 5.62 | 109.8 | 19.8 | 25.6 |
| MgO | 14.7 | 5.33 | 179.1 | 28.5 | 12.1 |
| Cr ₂ O ₃ | 11.5 | 5.43 | 220.9 | 67.4 | 1.2 |

전도상태인 항복영역(II)으로 구분되어 V-I 특성이 나타나는데, 일반적으로 두 영역의 경계부분인 knee 부분이 각형으로 꺾임성이 커질수록 바리스터의 비직선성은 우수해진다. NiO와 MgO 첨가시에는 상대적으로 knee 부분이 각형이 아닌 round 형태에 가까워 보이며, 첨가전과 비교하여 비직선

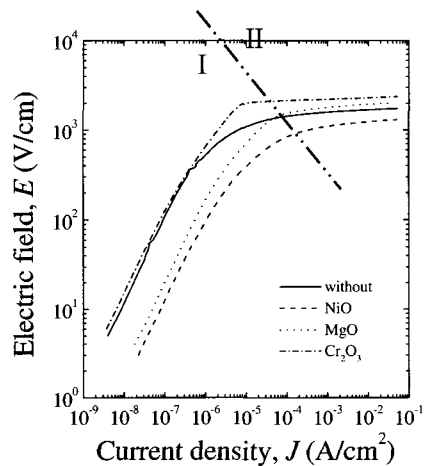


그림 2. 첨가물 변화에 따른 바리스터의 E-J 특성.
Fig. 2. E-J characteristics of varistors with various additives.

성의 향상을 기대하기 어려울 것으로 판단된다. 반면 Cr₂O₃ 첨가는 확연한 격임성이 나타난 각형을 보임으로서 가장 좋은 비직선성을 예상할 수 있다. 바리스터 전압은 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 109.8~220.9 V/mm의 범위로 증가하였다. 바리스터 전압은 입계가 활성적이라는 조건하에 근사적으로 장벽 포텐셜이 2~3 eV/gb일 때 시편두께(1 mm) 내에서 직렬로 연결된 입계의 수와 비례하여 높아진다. 따라서 바리스터 전압은 결정립 크기만으로 조절 가능하다. 앞서 언급한 바와 같이 결정립 크기가 작아진 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 바리스터 전압은 커지게 된다.

그림 3은 바리스터의 첨가물 변화에 따른 비직선 지수(α)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 비직선지수는 비전도상태에서 전도상태로 천이시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수이다. 전도기구의 관점에서 보면 열전자 방출 기구가 우세한 전향부영역의 저전류범위에서의 비직선 지수는 1에 가까운 음성특성을 나타내지만 전압 증가에 따라 터널링에 의한 전류가 점차 증가하여 1보다 커지게 되고 상대적으로 차츰 터널링 기구가 우세하게 됨으로서 비직선 지수도 따라서 증가하게 된다. 그림에서 알 수 있듯이 전류가 증가하게 되면 비직선 지수는 증가하게 된다. 첨가

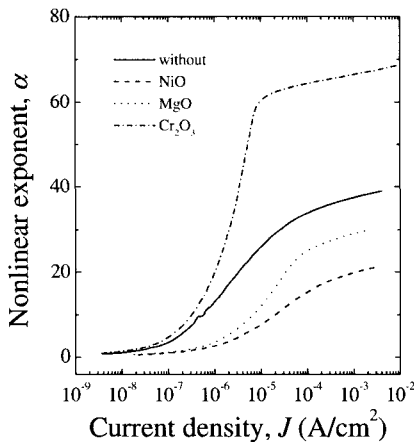


그림 3. 첨가물 변화에 따른 바리스터의 α - J 특성.
Fig. 3. α - J characteristics of varistors with various additives.

물마다 급격히 전류가 증가하는 영역, 즉 상대적으로 비직선 지수의 증가율이 훨씬 큰 영역은 항복 현상에 의한 터널링 전류에 의한 것이다. 첨가전과 비교하여 Cr₂O₃가 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 높은 반면 NiO, MgO가 첨가된 바리스터는 오히려 낮아짐을 알 수 있다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 비직선 지수가 증가하였다. Cr₂O₃가 첨가된 바리스터는 다른 첨가물에 비해서 비직선 지수가 67.4로서 가장 높게 나타났다. 한편 누설전류는 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 비직선 지수와는 반대로 감소하였으며, Cr₂O₃가 첨가된 바리스터가 가장 낮은 1.2 μ A를 나타내었다. Cr₂O₃는 비직선성을 개선시키는 첨가물인 반면 NiO, MgO는 저하시키는 첨가물인 것을 알 수 있다. 상세한 V - I 특성 파라미터는 표 1에 요약하여 나타내었다.

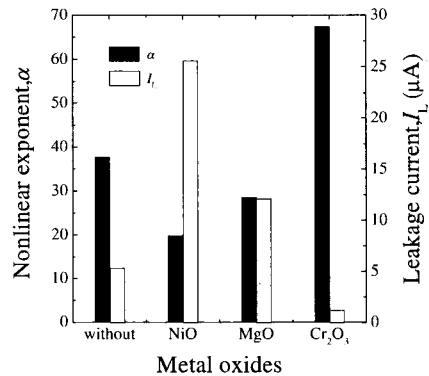


그림 4. 첨가물 변화에 따른 바리스터의 비직선 지수 와 누설전류.

Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of varistors with various additives.

그림 5는 첨가물 변화에 따른 바리스터의 유전 특성을 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 겉보기 유전상수(ϵ_{APP}')는 매우 완만히 감소하는 것으로 나타났다. ϵ_{APP}' 가 발생하는 것은 전계에 따라 정, 부 전하가 역방향으로 변위하는 즉 전기 쌍극자가 형성되기 때문인데, ϵ_{APP}' 가 주파수 증가에 따라 감소하는 것은 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 캐리어가 감소하는, 유전분산현상으로 볼 수 있다. ϵ_{APP}' 곡선으로부터는 명확한 이상

(abnormal)분산의 흔적을 확인할 수 없으나 손실 계수($\tan\delta$) 곡선의 피이크로부터 100 kHz 부근에서 이상분산이 일어남을 알 수 있다. 표 2에서 나타낸 바와 같이 ϵ_{APP}' 는 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 감소하였는데, 이것은 점차 평균 결정립 크기가 감소하는 것에 기인하는 결과이다. 평균 결정립 크기가 감소하면 입계의 수가 늘어나 유효 공핍층 폭의 두께가 증가함으로써 식 (4)의 계산으로부터 결보 기 유전율이 감소하기 때문이다.

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_g \cdot \frac{d}{t} \quad (4)$$

여기서 ϵ_g 은 ZnO의 유전율(8.5 ϵ_0), t 는 공핍층폭의 두께이다. 한편 쌍극자 회전의 마찰손과 주울열에 의해 나타나는 손실계수는 유전분산이 일어나는 주파수 영역에서 손실 피이크가 발생하게 되며, ZnO 바리스터에서는 급격히 ϵ_{APP}' 가 감소하는 소위 이상분산영역에서 뚜렷한 피이크가 발생된다. 손실계수의 피이크는 완화과정에 무관하며, 그 주기가 외부 전계의 주기와 동일할 때에 생기고, 완화과정이 외부전계의 주파수보다 빠르거나 느릴 때는 손실이 작다. 첨가전을 제외하고 1 kHz의 주

파수에서 손실계수는 0.0407~0.0598의 범위였으며, NiO 첨가의 경우 누설전류 뿐만 아니라 손실계수도 높게 나타났다. 주파수가 증가함에 따라 점차 감소하는 형태를 보이다가 100 kHz 부근에서는 분산현상의 발생으로 보이는 분산피이크를 나타내었다. 분산피이크가 발생하는 주파수는 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 낮아졌다. 첨가물에 따른 자세한 유전특성 파라미터를 표 2에 요약하여 나타내었다. NiO, MgO, Cr₂O₃가 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계 바리스터의 전기적, 유전적 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 전기적, 유전적 특성 파라미터의 크기가 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 감소하거나 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 현재로서는 구체적으로 설명하기가 어려우나 각 첨가물의 이온반경이 각각 0.72, 0.66, 0.64Å로서 이것과 관련성이 있을 것으로 사료된다.

표 2. 첨가물 변화에 따른 바리스터의 유전특성 파라미터.

Table 2. Dielectric characteristic parameters of varistors with various additives.

| | Metal oxides | | | |
|-------------------|--------------|---------|---------|--------------------------------|
| | without | NiO | MgO | Cr ₂ O ₃ |
| ϵ_{APP}' | 3394.58 | 5037.05 | 3200.87 | 1520.51 |
| $\tan\delta$ | 0.0598 | 0.0588 | 0.0466 | 0.0407 |

4. 결론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계 바리스터에 일반적으로 바리스터 특성 개선에 미량으로 첨가되는 NiO, MgO, Cr₂O₃가 미세구조, 비직선성 및 유전특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 결정립 크기는 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로, 밀도는 NiO→Cr₂O₃→MgO 순으로 감소하였다.
2. NiO, MgO는 비직선성을 저하시킨 반면 Cr₂O₃는 비직선성을 크게 향상시켰다.
3. 바리스터 전압은 NiO→MgO→Cr₂O₃ 순으로 결정립 크기의 감소로 인해 증가하였다.
4. Cr₂O₃가 첨가된 바리스터는 비직선 지수 67.4, 누설전류 1.2 μ A로서 가장 우수한 비직선성을 나타냈다.

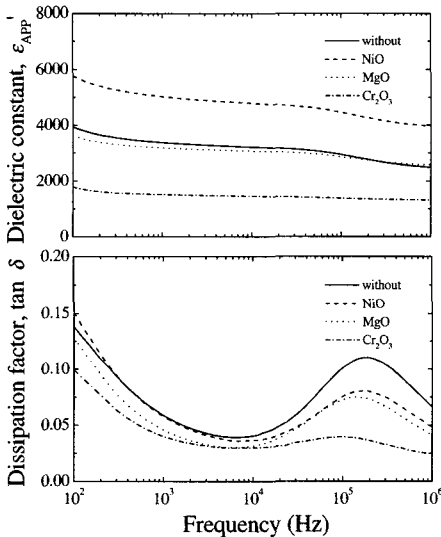


그림 5. 첨가물 변화에 따른 바리스터의 유전특성.
Fig. 5. Dielectric characteristics of varistors with various additives.

참고 문헌

- [1] 뉴-케라스시-리즈 編集委員會, “半導体セラミクスとその應用”, 學獻社, p. 109, 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] -ノ瀬 昇, “電子セラミクス”, オーム社, p. 90, 1985.
- [4] K. Mukae, “Zinc oxide varistors with praseodymium oxide”, *Ceram. Bull.*, Vol. 66, p. 1329, 1987.
- [5] A. B. Alles and V. L. Burdick, “The effect of liquid-phase sintering on the properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors”, *J. Appl. Phys.*, Vol 70, No. 11, p. 6883, 1991.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] N. Ohashi, S. Mitarai, and O. Fukunaga, “Magnatization and electric properties of Pr-doped ZnO”, *J. Electroceram.*, Vol. 4, No. S1, p. 61, 1999.
- [9] S. Y. Chun and N. Mizutani, “Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects”, *Mater. Sci., and Engin.*, Vol. B79, p. 1, 2001.
- [10] 남춘우, 윤한수, “Dy₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 성질 및 안정성”, *전기전자재료학회논문지*, 13권, 5호, p. 402, 2000.
- [11] 남춘우, 김향숙, “ZPCD계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성에 Pr₆O₁₁/CoO 비의 영향”, *전기전자재료 학회논문지*, 15권, 10호, p. 876, 2002.
- [12] 남춘우, “Sm₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 ZNR 특성”, *전기전자재료학회논문지*, 16권, 1호, p. 39, 2003.
- [13] C. W. Nahm, C. H. Park, and H. S. Yoon, “Highly stable nonohmic characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors”, *Mater. Lett.*, Vol. 19, No. 9, p. 725, 2000.
- [14] C. W. Nahm, “The electrical properties and d.c degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁-based ZnO varistors”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, p. 545, 2001.
- [15] C. W. Nahm and C. H. Park, “Effect of Er₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties, and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO ceramic varistors”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 21, p. 545, 2001.
- [16] C. W. Nahm and H. S. Kim, “Effect of Pr₆O₁₁/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors”, *Mater. Lett.*, Vol. 56, No. 4, p. 379, 2002.
- [17] C. W. Nahm and H. S. Kim, “Influence of cooling rate on stability of nonlinear properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics”, *Mater. Lett.*, Vol. 57, No. 9-10, p. 1544, 2003.
- [18] C. W. Nahm, “Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on electrical properties of zinc oxide varistor ceramics”, *Mater. Chem. and Phys.*, Vol. 80, No. 3, p. 746, 2003.
- [19] J. C. Wurst and J. A. Nelson, “Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 97, No. 12, p. 109, 1972.