

## Zn-Pr-Co-Y-M(M=Ni, Mg, Cr) 산화물계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성

남춘우<sup>†</sup> · 박종아  
동의대학교 전기공학과

## Microstructure and Electrical Properties of Zn-Pr-Co-Y-M(M=Ni, Mg, Cr) Oxide-Based Varistors

Choon-Woo Nahm<sup>†</sup> and Jong-Ah Park

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2004년 4월 29일 받음, 2004년 6월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** The microstructure and electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistors were investigated with and without various metal oxide additives (NiO, MgO, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The addition of NiO promoted the grain growth while that of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreased average grain size. Thereby, the varistor voltage was higher in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added composition. Among ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistors, the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added varistor exhibited the highest nonlinear exponent (51.2), the lowest leakage current (1.3  $\mu$ A), and the lowest dielectric dissipation factor (0.0433).

**Key words** Microstructure, Varistor voltage, Nonlinear exponent, Leakage current.

### 1. 서 론

최근 수십년간의 급속한 정보화 사회로의 도약은 이른바 첨단소재의 개발과 더불어 이루어졌다. 다양한 용도의 세라믹스 개발은 이러한 정보화로의 핵심적인 역할을 담당하였다. 특히 바리스터와 같은 소자, 회로 및 시스템 보호용 전자세라믹스의 활용은 점차 네트워크화 되어지는 정보기기 및 정보시스템을 뇌싸지나 개폐장치에 의한 오손 및 오동작의 장애로부터 보호하는 가장 효과적이며, 경제적인 방법으로 선호되고 있다.

ZnO 바리스터는 전압에 따라 저항이 가변하는 세라믹스 저항체로 비직선적인 전압-전류특성을 나타낸다. 바리스터전압으로 지칭되는 항복전압 이전에서는 절연체로서 동작하며, 이후에서는 도전체로서 동작하는데, 통상 피보호소자의 전단에 병렬로 연결되어 선택적으로 동작하였다가 정상상태로 복귀하는 스윗칭 소자이다. ZnO 바리스터는 ZnO 결정립-입자층-ZnO 결정립으로 구성된  $\mu$ -바리스터가 무질서한 3차원적 결합으로 되어있는 미세구조를 나타낸다. 따라서 비직선성 뿐만아니라 써지 및 에너지 흡수성 또한 우수하여 발·변·송·배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 피뢰기의 핵심 소자로도 널리 응용되고 있다<sup>1-3)</sup>.

ZnO 바리스터의 대부분은 비직선성 유발 첨가제로

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터이다. 이 바리스터는 전반적으로 우수한 바리스터 특성을 갖고 있지만 액상소결에 따른 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자체의 높은 휘발성과 반응성 때문에 몇가지 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 개선시키기 위해서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 대체하여 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>을 첨가한 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터에 대해서 꾸준히 연구되고 있다<sup>4-12)</sup>.

본 연구에서는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스로 구성되는 기본 조성물에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스터에 통상적으로 바리스터 특성 개선에 미량 첨가되는 NiO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계에 적용시켜 그 특성을 고찰하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 시편 제작

ZnO(Aldrich Chem. USA), Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(Aldrich Chem. USA), CoO(Aldrich Chem. USA), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kojundo Chem. Japan)로 구성되는 시료에 각각 NiO(Kojundo Chem. Japan), MgO(Kojundo Chem. Japan), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kojundo Chem. Japan)를 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10  $\mu$ g의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립

<sup>†</sup>E-Mail : cwnahm@deu.ac.kr

하였다.  $800 \text{ kg/cm}^2$  압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분말과 함께 도가니에 넣어  $4^\circ\text{C/min}$ 의 상승·하강 속도로  $1350^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 경면가공하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음,  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

## 2.2 미세구조 관찰

시편을 래핑하여  $0.3 \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 거울연마한 다음,  $1100^\circ\text{C}$ 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  $C_{\text{eff}}$ 는 테스트 선의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{\text{eff}}$ 은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다<sup>13)</sup>. 바리스터 세라믹스의 밀도( $\rho$ )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  $\rho_0$ 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  $50 \text{ mA/cm}^2$ 까지 측정하였다. 바리스터 전압( $V_{1\text{mA}}$ )은 전류밀도가  $1 \text{ mA/cm}^2$  일 때의 전압이고, 누설전류( $I_L$ )는  $0.80 V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수( $\alpha$ )는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (3)$$

여기서  $E_1$ 와  $E_2$ 는 전류밀도  $1 \text{ mA/cm}^2$ 와  $10 \text{ mA/cm}^2$ 에 각각 대응되는 전계이다.

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

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 첨가물 변화에 따른 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 첨가물과 무관하게 전체 바리스터는 결정립과 입간상 외에는 불필요한 상이 없는, 단순 미세구조를 나타내었다. 이것은 고상소결에 기인하는 전형적인 Pr계 ZnO 바리스터의 미세구조적 특징이다<sup>4,5,9,10)</sup>. NiO 첨가는 평균 결정립 크기( $d$ )를  $17.5 \mu\text{m}$ 로 첨가전( $13.7 \mu\text{m}$ )에 비해 증가시켰으며 나머지 첨가물은 오히려 감소시키는 것으로 나타났다. 밀도( $\rho$ )도 첨가물에 따라 결정립 크기의 변화와 같은 경향을 나타내는 것으로 나타났다. 첨가물의 경우  $\text{NiO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  순으로  $5.59 \sim 5.34 \text{ g/cm}^3$

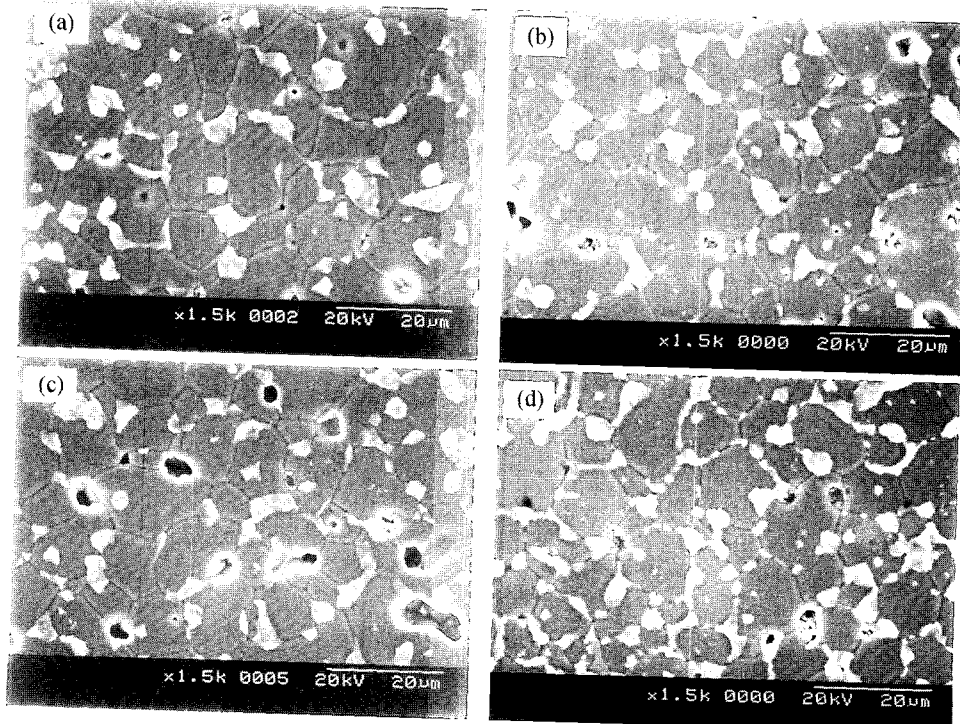


Fig. 1. Microstructure of varistor ceramics with various additives; (a) without, (b) NiO, (c) MgO, and (d)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

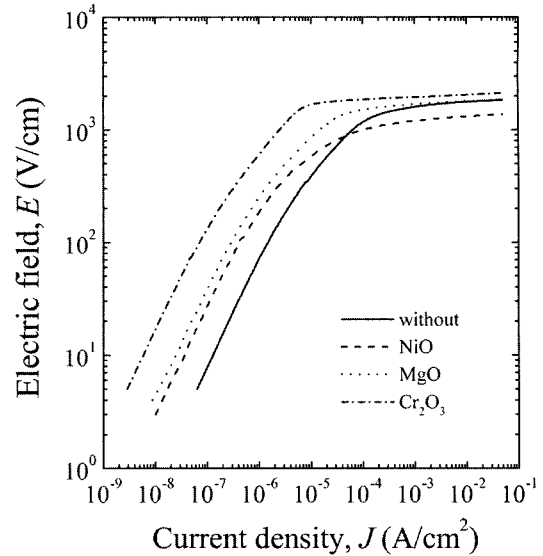
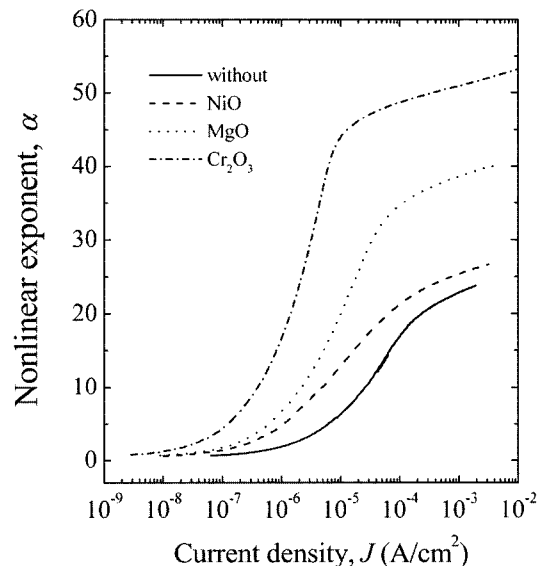
**Table 1.** Microstructural and  $V$ - $I$  characteristic parameters of varistors with various additives.

Metal oxide	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	$\alpha$	$I_L$ ( $\mu\text{A}$ )
without	13.7	5.55	159.9	22.6	28.5
NiO	17.5	5.59	112.0	25.2	15.1
MgO	13.6	5.39	169.1	37.9	8.0
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	11.4	5.34	194.5	51.2	1.3

의 범위로 감소하였다. 첨가물 변화에 따른 미세구조 파라미터를 Table 1에 요약하였다.

Fig. 2는 바리스터의 첨가물 변화에 따른 전계( $E$ )-전류밀도( $J$ ) 특성을 나타낸 것이다. 바리스터의  $V$ - $I$  특성의 특징은 전류가 거의 흐르지 않는 예비항복영역의 비전도상태와 전류가 급격히 흐르는 항복영역의 전도상태가 인가 전압의 크기에 따라 나타난다는 것이다. 두 상태는 곡선 상에서 knee 부분을 전·후로 해서 구분된다. 일반적으로 knee 부분의 곡선이 더욱 각형으로 꺾임성이 좋을수록 바리스터의 비직선성이 우수하다. 겉보기로서 NiO 첨가시에는 상대적으로 knee 부위가 round 형태에 가까워 첨가전과 구분하기 어려울 정도로 비직선성에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 그러나  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우에는 knee 부분이 확연히 각형에 가까움을 알 수가 있다. 따라서 비직선성이 가장 좋을 것으로 예상된다. 첨가물 변화에 따른  $V$ - $I$  특성 파라미터를 Table 1에 요약하였다. 바리스터 전압은 NiO  $\rightarrow$  MgO  $\rightarrow$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  순으로 112.0~195.5 V/mm의 범위로 증가하였다. 바리스터 전압은 오로지 입계의 수와 관계된다. 입계가 활성적이라면, 즉 입계의 장벽 포텐셜이 근사적으로 2~3 eV/gb라면 1 mm의 두께 내에서 직렬로 된 입계의 수가 많을수록 바리스터 전압은 높아지게 된다. 따라서 결정립 크기로서 바리스터 전압을 조절할 수 있다. 상기에서 언급한 바와 같이 NiO  $\rightarrow$  MgO  $\rightarrow$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  순으로 결정립 크기가 작아진 결과로부터 바리스터 전압도 커지게 된다.

Fig. 3은 바리스터의 첨가물 변화에 따른 비직선 지수( $\alpha$ )-전류밀도( $J$ ) 특성을 나타낸 것이다. 비직선 지수  $\alpha$ 는 비전도상태에서 전도상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수로서 전도기구에서 터널링기구가 열전자 방출기구보다 어느 정도 우세함과 관계된다. 따라서 전압 증가에 따라 터널링에 의해 형성되는 전류가 점점 증가하게 되므로 전류가 증가하게 되면 비직선 지수는 증가하게 된다. 열전자 방출기구가 지배하는 저전류 영역에서의 비직선 지수는 1에 가깝지만 1보다 커지면 상대적으로 터널링 기구가 점점 우세하게 됨으로서 비직선 지수가 증가하게 된다. 첨가물마다 급격히 전류가 증가하는 영역, 상대적으로 비직선 지수의 증가율이 훨씬 큰 영역은 항복현상에 의한 터널링 전류에 의한 것이다. 전 전류범위에서 첨가물이 첨가되지 않은 것보다는 첨가물 도핑시 비직선 지수는 높음을 알 수 있

**Fig. 2.**  $E$ - $J$  characteristics of varistors with various additives.**Fig. 3.**  $\alpha$ - $J$  characteristics of varistors with various additives.

으며, Fig. 4에 나타낸 바와 같이 NiO  $\rightarrow$  MgO  $\rightarrow$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  순으로 바리스터의 비직선 지수가 증가하는 것으로 나타났다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터는 다른 첨가물에 비해서 비직선 지수가 51.2로서 가장 높은 것으로 나타났다. 한편 누설전류는 NiO  $\rightarrow$  MgO  $\rightarrow$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  순으로 비직선 지수와는 반대로 감소하였으며,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 바리스터가 가장 낮은 1.3  $\mu\text{A}$ 를 나타내었다. NiO 첨가물의 경우 비직선 지수가 첨가전과 별 차이가 없으며, 누설전류는 조금 개선된 것으로 볼 때 비직선성에 별 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 비직선성 개선에 좋은 첨가제로는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 임을 알 수 있다. 상세한  $V$ - $I$  특성 파라미터는 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Fig. 5는 첨가물 변화에 따른 바리스터의 유전 특성을

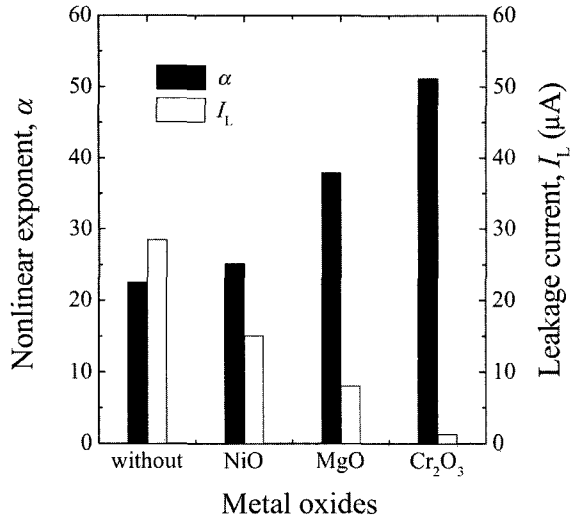


Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of varistors with various additives.

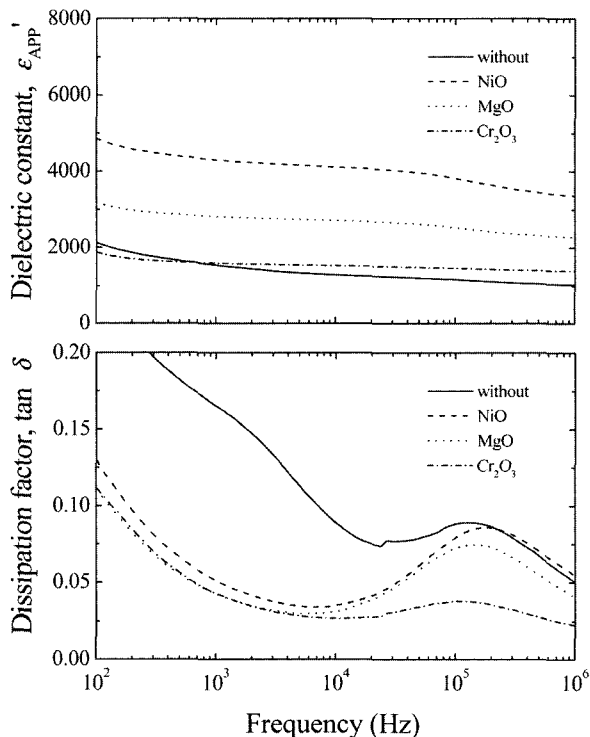


Fig. 5. Dielectric characteristics of varistors with various additives.

나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 겉보기 유전율 ( $\epsilon_{APP}$ )은 매우 낮은 감소율로 감소하는 것으로 나타났다. 유전율이 발생하는 것은 전계에 따라 정, 부 전하가 역 방향으로 변위하는 즉 전기쌍극자가 형성되기 때문인데  $\epsilon_{APP}$ 가 주파수의 증가에 따라 감소하는 것은 쌍극자 분자간의 충돌 및 주위 분자로부터 상호작용으로 인한 점성저항으로 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 공간전하 캐리어가 감소하는 유전분산현상으로 볼 수 있다.  $\epsilon_{APP}$

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

	Metal oxides			
	without	NiO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\epsilon_{APP}$	1544.10	4306.46	2817.53	1589.80
$\tan\delta$	0.1660	0.0518	0.0431	0.0433

곡선으로부터 뚜렷히 알 수 없지만 100 kHz 부근에서 이상분산이 뚜렷하다는 것을 유전손실계수( $\tan\delta$ ) 곡선의 피크로부터 유추할 수 있다.  $\epsilon_{APP}$ 는 NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 겉보기 유전율이 감소하기 때문이다.

$$\epsilon_{APP} = \epsilon_g \cdot \frac{d}{l} \quad (4)$$

여기서  $\epsilon_g$ 은 ZnO의 유전율( $8.5\epsilon_0$ ),  $l$ 는 공핍층폭의 두께이다. 한편 쌍극자 회전의 마찰손과 주열열에 의해 나타나는 손실계수( $\tan\delta$ )는 유전분산이 일어나는 주파수 영역에서 손실피크가 발생하게 되며, ZnO 바리스터 세라믹스에서는 급격한 유전상수가 감소하는 소위 이상(abnormal)분산영역에서 뚜렷한 피크가 발생된다.  $\tan\delta$ 의 피크는 완화과정이 어떤 것이든 간에 그 주기가 외부 전계의 주기와 같을 때에 생김, 완화시간이 외부전계의 주기보다 클 때나, 완화과정이 외부전계의 주파수보다 빠를 때는 손실이 작다. 1 kHz의 주파수에서  $\tan\delta$ 는 0.0431~0.0518의 범위였으며, NiO 첨가의 경우 누설전류가 높은 것에 비해서  $\tan\delta$ 는 다소 낮게 나타났다. 주파수가 증가함에 따라 점차 감소하는 형태를 보이다가 100 kHz 부근에서는 분산현상의 발생으로 보이는 분산피크를 나타내었다. 분산피크가 발생하는 주파수는 NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 낮아졌다. NiO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 미세구조적 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 미세구조적, 전기적 특성 파라미터의 크기가 NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 감소하거나 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 현재로서는 구체적으로 설명하기가 어려우나 각 첨가물의 이온반경이 각각 0.72, 0.66, 0.62 Å로서 이것과 관련성이 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터에 일반적으로 바리스터 특성 개선에 미량으로 첨가되는 NiO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미세구조, 비직선성 및 유전특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 평균 결정립 크기와 밀도가 감소하였다.

2. NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 비직선성이 점차 향상되었다.

3. 바리스터 전압은 NiO→MgO→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 결정립 크기의 감소로 인해 증가하였다.

4. 비직선성은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 바리스터에서 비직선 지수가 51.2, 누설전류가 1.3 μA로 가장 우수하게 나타났다.

### 감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

### 참고 문헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Amer. Ceram. Soc., **73**, 1817 (1990).
3. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi and S. Ishibe, IEEE Trans. Pow. Deliv. **13**, 465 (1998).
4. A. B. Alles and V. L. Burdick, J. Appl. Phys., **70**, 6883 (1991).
5. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 2098 (1993).
6. Y.-S. Lee, K.-S. Liao and T.-Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **79**, 2379 (1996).
7. C.-W. Nahm, C.-H. Park and H.-S. Yoon, J. Mater. Sci. Lett., **19**, 725 (2000).
8. C.-W. Nahm, C.-H. Park and H.-S. Yoo, J. Mater. Sci. Lett., **19**, 271 (2000).
9. C.-W. Nahm, J. Europ. Ceram. Soc., **21**, 545 (2001).
10. C.-W. Nahm and C.-H. Park, J. Mater. Sci., **36**, 1671 (2001).
11. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, Mater. Lett., **56**, 379 (2002).
12. C.-W. Nahm, Mater. Chem. and Phys., **80**, 746 (2003).
13. J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Amer. Ceram. Soc., **55**, 109 (1972).

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Amer. Ceram. Soc.