

## 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 전기적 특성에 코발트 산화물 첨가의 영향

### Effect of Cobalt Oxide Addition on Electrical Properties of Praseodymium-based Zinc Oxide Varistors

남춘우<sup>1,a</sup>, 박종아<sup>1</sup>, 유대훈<sup>1</sup>, 서형권<sup>2</sup>  
(Choon-Woo Nahm<sup>1,a</sup>, Jong-Ah Park<sup>1</sup>, Dae-Hoon Yoo<sup>1</sup>, and Hyung-Kwon Suh<sup>2</sup>)

#### Abstract

The microstructure and electrical properties of praseodymium-based zinc oxide varistors were investigated at various cobalt oxide contents in the range of 0.5~5.0 mol%. The ceramic density increased in the range of 5.25~5.55 g/cm<sup>3</sup> with increasing cobalt oxide content. The varistor doped with cobalt oxide of 1.0 mol% exhibited the highest nonlinearity, with 66.6 in nonlinear exponent and 1.2 μA in leakage current. The donor concentration, density of interface states, and barrier height were in the range of (1.06~1.69)×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>, (3.11~3.56)×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>, and 0.80~1.07 eV, respectively.

**Key Words :** Praseodymium-based zinc oxide varistors, Cobalt oxide, Electrical properties, Nonlinearity

#### 1. 서론

산화아연(ZnO) 바리스터는 전압-전류관계가 오음법칙에서 벗어나는 비선형적인 관계를 나타내는 대표적인 써지보호소자이다[1]. 써지보호장치로서는 다이오드를 이용한 TVS도 있지만 ZnO 바리스터가 써지내성이 매우 크기 때문에 휴대폰용 칩타입, 각종 전자보드에 사용되는 SMD 타입, 산업용, 가전용 전자장치에 사용되는 디스크 타입, 피뢰기용 벌크 타입 등 훨씬 광범위하게 사용되고 있다. 과거와는 다르게 시스템이 첨단화가 됨에 따라 써지의 피해를 일과성으로 치부하기는 너무 크기 때문에 필히 회로설계에서부터 우선적으로 고려하지 않으면 안된다.

ZnO 바리스터 제작에 있어서 기본 특성을 얻기

위함이라면 현재에는 그 조성물이 일반화 되어 그리 어렵지 않다[1,2]. 그러나 사용할 수 있는 우수한 소자를 제작하기란 결코 쉽지가 않다. 우수한 소자가 되기 위해서는 용도에 따라 요구하는 특성을 만족해야만 한다. 가령 칩 바리스터에서는 ESD, 응답속도, 디스크 바리스터에서는 써지내량, 안정성, 피뢰기용 바리스터에서는 동작책무 특성 등이 우선 고려대상이다. 현재 범용 바리스터는 특성 인자중에서 바리스터 그 자체의 기본 특성, 즉 비선형성을 일으키는 일차적 부성분인 비스무스가 첨가된 것이다. 여기에 비선형성을 더욱 개선시키기 위해서 반드시 첨가되지 않으면 안되는 부성분이 코발트 산화물이다. 따라서 Zn-Bi-Co 산화물이 기본 성분이 되는 셈이다. 지금까지 대부분의 경우가 바리스터를 근간으로 하고 있다[1]. 그러나 ZnO 바리스터의 가장 큰 문제점은 써지 침입시나 열화에 따른 안정성이 서서히 떨어지는 것이다[3]. 이러한 문제점을 개선시키기 위해서 SnO<sub>2</sub> 바리스터 등[4]이 연구되고 있고, 비스무스대신 프라세오디뮴(Pr) 산화물을 첨가하여 해결하려는 시도가 꾸준히 진행되고 있다[5-14]. 프라세오디뮴 산화물을 첨가한 바리스터에서도 코발트 산화물은 비선형성

1. 동의대학교 전기공학과  
(부산시 부산진구 엄광로 995)

2. (주)에이 피 케이

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

접수일자 : 2005. 8. 5

1차 심사 : 2005. 8. 26

심사완료 : 2005. 9. 1

을 크게 향상시키는 매우 중요한 부성분으로서 그 적정량의 선택은 중요하다.

본 연구에서는 코발트 산화물의 첨가량이 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의  $V-I$ ,  $C-V$  특성에 어떤 영향을 미치는 지를 결과 중심으로 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제작

(98.5- $X$ ) mol% Zinc oxide, 0.5 mol% Pr oxide,  $X$  mol% Co oxide ( $X = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0$ ), 0.5 mol% Cr oxide, 기타 조성물 0.5 mol%을 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 750℃에서 2시간 하소된 분말을 시료무게의 2 wt% 성형조제 PVA 수용액과 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 디스크형으로 성형한 후, 동일 조성의 분위기 분말을 사용하여 도가니에서 4℃/min의 상승·하강율로 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편은 1.0 mm 두께로 경면가공 후 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포하고 600℃에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

### 2.2 미세구조 관찰

시편을 래핑하여 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 거울연마한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 에칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기( $d$ )는 선형교차기법[15]에 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. 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, 유전적 특성 측정

전압-전류( $V-I$ ) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다. 바리스터 전압( $V_{1\text{mA}}$ )은 전류밀도가 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 전압이고, 누설 전류( $I_L$ )는 0.80  $V_{1\text{mA}}$ 에서 측정된 전류이며, 비직선 지수( $a$ )는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

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

여기서  $V_1$ 와  $V_2$ 는 전류밀도 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 와 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량-전압( $C-V$ ) 특성은 향온기, 정밀 LCR 미터(QuadTech 7600), Electrometer/Voltage Source Unit(Keithley 617)로 구성되는  $C-V$  측정 시스템을 사용하여 25℃에서 on/off 시간이 60/30 sec인 조건의 직류바이어스 전압을 변화시켜 1 kHz/1  $V_{\text{rms}}$ 의 교류신호로 정전용량 및 손실계수를 측정하였다. ZnO 결정립의 도너농도( $N_d$ )와 입계에서의 장벽높이( $\phi_b$ )는 Mukae 등[16]에 의해 제안된 식(4)에서 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V_{gb})}{q\epsilon N_d} \quad (4)$$

여기서  $C_b$ 는 입계의 단위 면적당 정전용량,  $C_{b0}$ 는 입계당 인가전압  $V_{gb} = 0$  V일 때  $C_b$ ,  $q$ 는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 는 ZnO의 유전율( $8.5\epsilon_0$ )이다. 입계에서의 계면상태밀도( $N_t$ )는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 식(5)로 계산하였다.

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi_b N_d}{q}} \quad (5)$$

입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭( $t$ )은 도너농도와 계면상태밀도를 이용하여 식(6)으로 계산하였다[17].

$$N_d \cdot t = N_t \quad (6)$$

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 전체적으로 ZnO 결정립과 입간상을 제외한 제 2상이 존재하지 않는 전형적인 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 바리

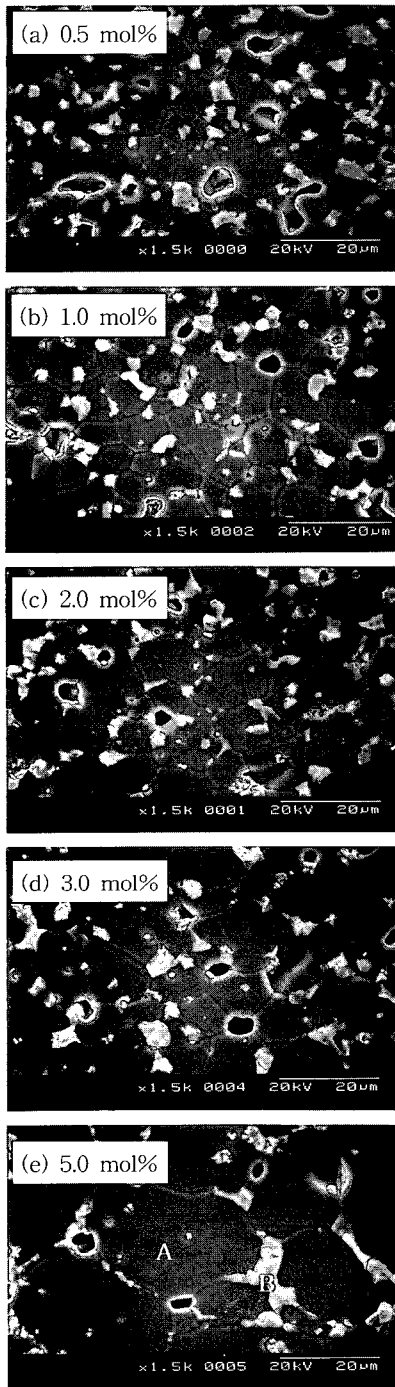


그림 1. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 SEM 사진; A ZnO 결정립, B 입간상.  
 Fig. 1. SEM micrographs of the varistors with cobalt oxide contents; A ZnO grain and B Intergranular phase.

스터의 미세구조를 나타내었다[7]. 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 세라믹스의 밀도( $\rho$ )는 5.25~5.55 g/cm<sup>3</sup>의 범위로 증가하였으며, ZnO 결정립의 크기( $d$ )는 9.9  $\mu$ m로부터 27.2  $\mu$ m까지 증가하였다. 이러한 치밀성과 결정립 크기의 증가는 이온 반경이 비슷한 Co<sup>2+</sup>이 Zn<sup>2+</sup> 이온과 치환함으로써 ZnO 결정립 성장을 촉진시키고, 밀도를 향상시킨 것에 기인하는 결과로 판단된다.

그림 2는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 전계-전류밀도( $E$ - $J$ ) 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 바리스터의 비선형성은 절연성에서 도전성으로 특성변화가 발생하는 곡선부분에서의 꺾임성에 의해서 판별되는데, 꺾임성의 정도가 현저할수록 비선형성은 향상된다. 코발트 산화물의 첨가량이 5.0 mol% 일 때를 제외한 전체 바리스터의 비선형성은 대체로 양호하며, 특히 1.0 mol%가 첨가된 바리스터의 비선형성이 가장 우수함을 알 수 있다.

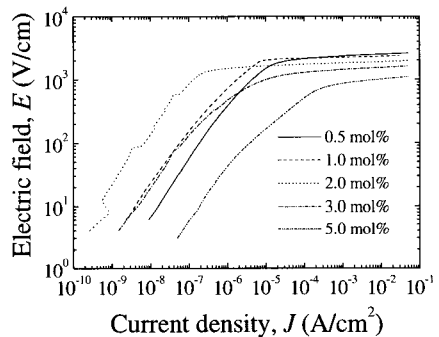


그림 2. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 2.  $E$ - $J$  characteristics of the varistors with cobalt oxide contents.

그림 3은 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )과 평균 결정립 크기( $d$ )의 상반된 관계를 나타낸 것이다. 바리스터 전압은 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 235.3~86.0 V/mm의 범위로 감소하였다. 두께의존성 파라미터인 바리스터 전압이 감소하는 것은 코발트 산화물 첨가량의 증가로 평균 결정립 크기가 증가하여 단위 두께에 존재하는 유효입계수가 감소하였기 때문이다.

그림 4는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 비직선 지수( $a$ )와 누설전류( $I_L$ )를 나타낸 것이다.  $E$ - $J$  곡선에서 확인한바와 같이 비직선 지수

는 1.0 mol%를 전후로 감소하는 경향을 나타내며 66.6~14.4 범위에 존재하였다. 반면 누설전류는 비직선 지수와는 상반된 경향을 나타내었는데, 2.0 mol%를 전후로 증가하며 0.1~45.0  $\mu\text{A}$  범위에 존재하였다. 세라믹스의 밀도와 더불어 누설전류는 바리스터의 수명과 관계되는 파라미터인데, 누설전류에 의해 발생하는 열은 바리스터의 열화를 진행시켜 수명을 단축시킴으로 가급적 작아야 한다. 대략 코발트 산화물 첨가량이 3.0 mol%를 초과하게 되면 급격하게 바리스터의 비선형성이 저하되는 것으로 나타났다.

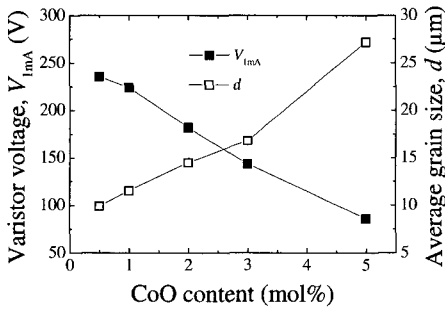


그림 3. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 바리스터 전압과 평균 결정립 크기.

Fig. 3. Varistor voltage and average grain size of the varistors with cobalt oxide contents.

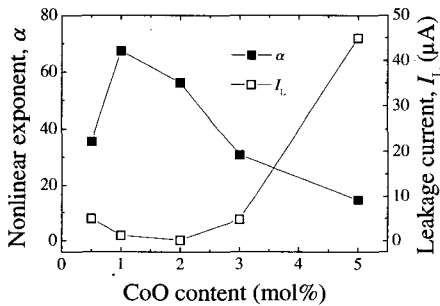


그림 4. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of the varistors with cobalt oxide contents.

그림 5는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 정전용량 특성으로  $(1/C_b - 1/2C_{gb})^2$ 와  $V_{gb}$ 의

관계를 나타낸 것이다. 바리스터의 입계에 존재하는 쇼트키 장벽에서 나타나는 정전용량( $C_b$ )은 단면적에 비례하고 단위길이에 반비례한다. 입계당 전압( $V_{gb}$ )이 증가함에 따라 전체적인 곡선의 방향이 점차 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 입계당 정전용량이 감소하는 것으로 입계의 공핍층 폭( $t$ )이 증가하는 것에 기인하는 결과이다.

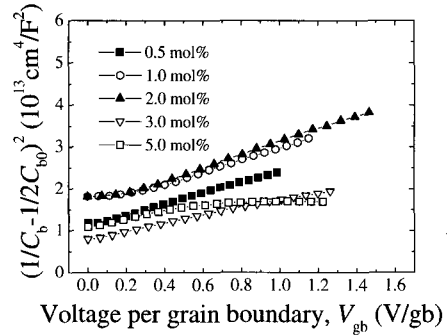


그림 5. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 C-V 특성.

Fig. 5. C-V characteristics of the varistors with cobalt oxide contents.

그림 6은 코발트 산화물 첨가량에 따른 도너농도( $N_d$ )와 공핍층 폭( $t$ )을 나타낸 것이다. 일반적으로 전도에 기여하는 도너의 농도가 낮은 바리스터의 누설전류는 낮게 되고, 반면 공핍층 폭은 높아지는 경향을 나타낸다. 전체적으로 코발트 산화물

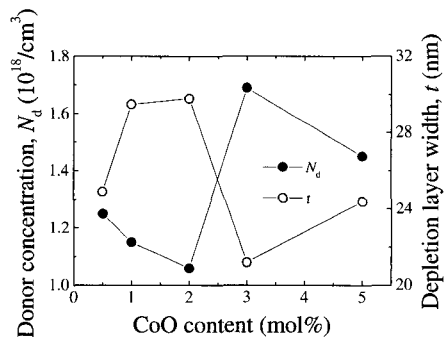


그림 6. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 도너농도와 공핍층 폭.

Fig. 6. Donor concentration and depletion layer width of the varistors with cobalt oxide contents.

첨가량에 따른 도너농도와 공핍층 폭은 서로 상반된 경향을 나타내며 각각  $(1.06\sim 1.69)\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ,  $21.1\sim 29.8\text{ nm}$  범위에 존재하였다. 특히 누설전류가 가장 낮은 2.0 mol%에서 도너농도는 가장 낮게 나타났다. 전반적으로 도너농도의 코발트 첨가량의존성이 어떤 일관된 경향을 나타내지 않는 것으로 나타났다.

그림 7은 코발트 산화물 첨가량에 따른 계면상태밀도( $N_i$ )와 장벽높이( $\phi_b$ )를 나타낸 것이다. 계면상태밀도는 도너농도와 공핍층 폭에 의해 결정되는 파라미터로 코발트 산화물 첨가량에 따른 일정한 경향을 나타내지 않으며,  $(3.11\sim 3.56)\times 10^{12}/\text{cm}^2$  범위에 존재하였다. 한편 장벽높이는 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 1.0 mol%까지 증가하다가 그 이상의 첨가량에서는 감소하며, 비직선 지수와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 앞에서 도너농도에서 언급한 바와 마찬가지로 계면상태밀도와 장벽높이도 코발트 첨가량이 증가함에 따라 증가에서 감소하다가 다시 증가하는 일관된 경향을 나타내지 않는 것으로 나타났다.

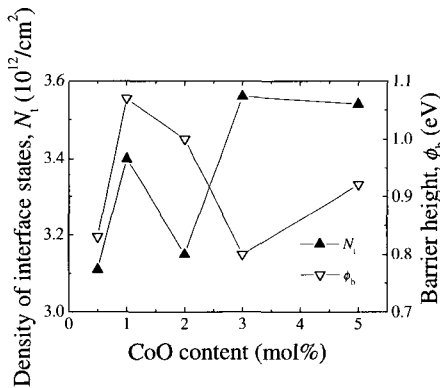


그림 7. 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 계면상태밀도와 장벽높이.

Fig. 7. Density of Interface states and barrier height of the varistors with cobalt oxide contents.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 바리스터의 코발트 산화물 첨가량에 따른 전기적 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 코발트 산화물 첨가는 바리스터의 구조적 치밀성을 향상시켰다.

2. 바리스터 전압은 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.
3. 1.0 mol%가 첨가된 바리스터의 비선형성이 가장 우수한 것으로 나타났다.
4. 도너농도와 계면상태밀도는 3.0 mol%에서 가장 크게 나타났다.
5. 공핍층 폭과 장벽높이는 각각 2.0 mol%, 1.0 mol%에서 가장 크게 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [2] M. Matsuoka, "Nonlinear properties of Zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- [3] T. K. Gupta, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor", J. Mater. Sci, Vol. 20, p. 3487, 1985.
- [4] M. R. Cássia-Santos, V. C. Sousa, M. M. Oliveira, F. R. Sensato, W. K. Bacelar, J. W. Gomes, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela, "Recent research developments in  $\text{SnO}_2$ -based varistors", Mater. Chem. Phys., Vol. 90, No. 1, p. 1, 2005.
- [5] A. B. Alles and V. L. Brdick "The effect of liquid-phase sintering on the properties of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 70, No. 11, p. 6883, 1991.
- [6] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and crystal phases of prasodymium oxides in zinc oxide varistor ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, p. 2379, 1996.
- [7] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxides", Ceram. Bull., Vol. 66, p. 1329, 1987.
- [8] C.-W. Nahm, "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -based ZnO varistors", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 445, 2001.
- [9] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$  mole ratio on nonlinear

- properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors", *Mater. Lett.*, Vol. 56, No. 4, p. 379, 2002.
- [10] C.-W. Nahm, J.-A. Park, and M.-J. Kim, "Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistor ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, p. 307, 2004.
- [11] C.-W. Nahm, J.-A. Park, B.-C. Shin, and I.-S. Kim, "Electrical properties and DC -accelerated aging behavior of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistor ceramics", *Ceram. Inter.*, Vol. 30, p. 1009, 2004.
- [12] 남춘우, 박종아, 김명준, "ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 10호, p. 897, 2003.
- [13] 남춘우, 박종아, "Zn-Pr-Co-Dy-M(M=Ni, Mg, Cr) 산화물계 바리스터의 전기적, 유전적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 9호, p. 924, 2004.
- [14] 남춘우, 박종아, 유대훈, "소결시간에 따른 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 바리스터의 전기적, 유전적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 6호, p. 543, 2005.
- [15] J. C. Wurst 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.
- [16] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.
- [17] L. Hozer, "Semiconductor ceramics; grain boundary effects", *Ellis Horwood*, p. 21, 1994.