

Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 썬지 스트레스에 대한 전기적 안정성에 미치는 소결온도의 영향

Effect of Sintering Temperature on Electrical Stability against Surge Stress of Zn-Pr-Co-Cr-Er Oxides-based Varistors

남춘우^{1,a}, 박종아¹, 유대훈¹

(Choon-Woo Nahm^{1,a}, Jong-Ah Park¹, and Dea-Hoon Yoo¹)

Abstract

This paper reports the variations of varistor voltage, nonlinear exponent, leakage current, and dissipation factor against surge stress of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃(ZPCCE)-based varistors manufactured with the variations of sintering temperature. It was found that the variations of electrical parameters against surge stressing current of 100 A/cm²(8×20 μs) is not so large under the surge stress of 700 times. Among varistors, specially the varistor sintered at 1340°C exhibited the smallest variations, with %ΔV_{1mA}=+0.23%, %Δα=+0.23%, %ΔI_L=0%, %Δtanδ=-6.94%. The clamping voltage ratio(V_c/V_{1mA}) of all varistors was less than 2.

Key Words : Varistor voltage, Nonlinear exponent, Surge stress, Clamping voltage ratio

1. 서론

ZnO 바리스터는 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내는 대표적인 반도체 세라믹스 썬지보호소자이다. 통상 피보호기의 전단이나 전원부에 배치되어 무작위적으로 인입되는 각종 썬지를 접지로 방출시켜 피보호기가 오동작, 손상, 파괴되는 것을 방지할 수 있는 가장 효과적인 수단으로 사용된다 [1-4]. ZnO 바리스터는 비직선성과 더불어 썬지흡수능력 또한 우수하여 반도체 소자, 전자회로, 정보통신시스템 뿐만 아니라 송·배·발·변전의 전력계통에 까지 광범위한 적용범위를 가지고 있다. 현재 상업적으로 사용되는 대부분의 ZnO 바리스

터는 Bi₂O₃가 바리스터 형성산화물인 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터이나 Bi₂O₃의 낮은 녹는점(825°C)에 기인하는 본질적인 문제점 때문에 Bi₂O₃를 대체하는 바리스터 형성산화물에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 Pr₆O₁₁을 바리스터 형성산화물로 대체한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터는 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터의 단점을 극복하고 우수한 비직선성과 안정성을 나타내는 것으로 보고되고 있어 상용화에 대한 기대가 높아지고 있다[5-18].

한편 최근의 바리스터에 대한 연구는 주로 바리스터의 전기적 특성 개선 및 DC 가속열화 특성에 대해 이루어 졌으며, 썬지 스트레스에 대한 안정성에 관한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃(ZPCCE) 계로 구성된 바리스터에 대해 소결온도에 따라 제작하여 썬지 스트레스에 대한 전기적 안정성을 조사하여 응용가능성을 고찰하였다.

1. 동의대학교 전기공학과

(부산시 부산진구 엄광로 995)

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

접수일자 : 2004. 9. 20

1차 심사 : 2004. 10. 4

심사완료 : 2004. 10. 12

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Er₂O₃로 구성된 순도 99.9 % 시료를 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 불과 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 시료 무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4 °C/min의 상승·하강율로 1335 °C, 1340 °C, 1345 °C에서 각각 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 연마기(Logitech PM5)를 사용하여 1.4 mm 두께로 경면가공하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600 °C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다. 시편의 양면에 리드선을 부착하고 에폭시를 사용하여 패키징하였다.

2.2 미세구조 관찰

미세구조 분석을 위해 다른 시편의 단면을 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100 °C에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법[19]에 의한 식 (1)로 결정되었다.

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

여기서 *C_{eff}*는 테스트 선의 유효길이, *M*은 SEM의 배율, *N_{eff}*은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다. 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 *ρ₀*는 물의 밀도, *W*는 공기속에서 시편의 무게, *W₀*는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압-전류(*V-I*) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류 10 mA까지 측정하였다. 바리스터 전압(*V_{1mA}*)은 전류가 1 mA일 때의 전압이고, 누설전류(*I_L*)는 0.80 *V_{1mA}*에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수(*α*)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

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

여기서 *V₁*와 *V₂*는 전류 1 mA와 10 mA에 각각 대응되는 전압이다.

유전손실계수는 1 kHz에서 1 V_{rms} 소신호를 사용하여 RLC 미터(Quadtech 7600)로 조사하였다.

2.4 썬지 스트레스 시험

썬지 스트레스에 대한 안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가전 *V-I* 특성을 측정할 시편에 그림 1과 같은 썬지시험장치(TYENG)를 사용하여 그림 2에서 나타낸 8/20 μs 파형[20]을 갖는 썬지전류(*I_p*)로 다음과 같은 썬지 스트레스를 2초 간격으로 인가하였다.

- 1차 스트레스-100회/100 A/cm²
- 2차 스트레스-300회/100 A/cm²
- 3차 스트레스-500회/100 A/cm²
- 4차 스트레스-700회/100 A/cm²

1차 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

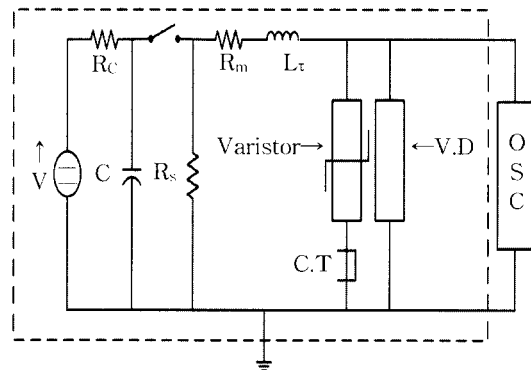


그림 1. 썬지시험장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic of a surge test system.

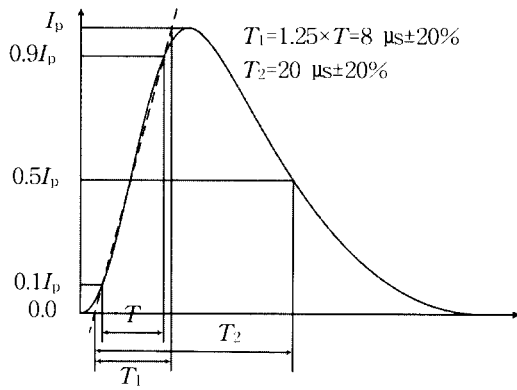


그림 2. 전형적인 써지전류 파형.
Fig. 2. Typical surge current waveform.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 모든 소결 온도에서 ZnO 결정립과 입간상외에 다른 상이 존재하지 않는 전형적인 $\text{Pr}_{16}\text{O}_{11}$ 계 ZnO 바리스터의 단순 미세구조를 나타내고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 세라믹스의 ZnO 결정립은 점차 증가하고, 기공의 분포는 감소하여 치밀성이 향상되었음을 알 수 있다. 평균 결정립 크기(d)와 밀도(ρ)는 각각 $8.5 \sim 12.6 \mu\text{m}$, $5.30 \sim 5.42 \text{ g/cm}^3$ 의 범위로 증가하였다.

그림 4는 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 전계-전류밀도(E - J) 특성을 나타낸 것이다. 곡선으로부터 바리스터는 전압의 증가에 따라 점차적인 누설전류의 증가를 보이는 유사절연체 영역과 바리스터 전압 이후에서 급격한 전류의 증가를 보이는 유사도전체 영역으로 대별되어 비직선적인 전압-전류거동을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 비직선성은 곡선의 knee 부분이 각형에 가까울수록 우수하게 된다. 현저한 차이는 아니지만 미약하게 소결온도가 증가함에 따라 각형의 knee 부분이 라운드형으로 바뀌어 비직선성이 저하될 것을 예상할 수 있다.

그림 5는 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 평균 결정립 크기(d)와 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)을 나타낸 것이다. 바리스터 전압은 1 mA의 전류가 흐르는 전도경로에 절연성의 입계가 분포되어 있는 수에 따라 달라지는데, 이런 유효입계수가 많을

수록 바리스터 전압은 증가하게 된다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 증가에 따른 유효입계수의 감소로 바리스터 전압은 412~266 V 범위로 감소하였다. 이것은 바리스터 전압을 평균 결정립 크기로 조절 가능함을 나타낸다. 자세한 V - I 특성 파라미터는 표 1에 요약하여 나타내었다.

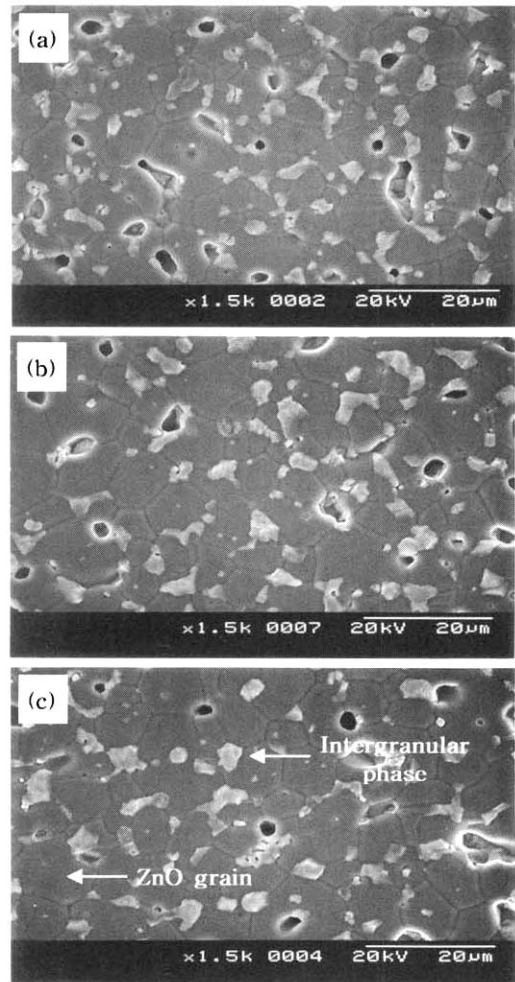


그림 3. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 SEM 사진; (a) 1335 °C, (b) 1340 °C, (c) 1345 °C.

Fig. 3. SEM micrographs of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature; (a) 1335 °C, (b) 1340 °C, and (c) 1345 °C.

표 1. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 씨지 스트레스 인가전·후의 전기적 특성 파라미터.

Table 1. Electrical characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature before and after surge stress.

Sintering temp.	No. of Surge stress	K	V_{1mA} (V)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
1335°C	initial	-	412.0	0	60.85	0	0.35	0	0.0439	0
	100	1.68	142.9	0.22	59.79	-1.74	0.35	0	0.0493	12.30
	300	1.68	413.0	0.24	59.80	-1.73	0.34	-2.86	0.0479	9.11
	500	1.69	412.8	0.19	59.77	-1.77	0.33	-5.71	0.0449	2.28
	700	1.69	412.8	0.19	59.77	-1.77	0.33	-5.71	0.0491	11.85
1340°C	initial	-	344.0	0	56.24	0	0.32	0	0.0533	0
	100	1.70	3449	0.26	55.16	-1.92	0.29	-9.38	0.0540	1.31
	300	1.72	3449	0.26	55.57	-1.19	0.30	-6.25	0.0523	-1.88
	500	1.72	345.0	0.29	55.18	-1.88	0.31	-3.13	0.0492	-7.69
	700	1.72	345.8	0.23	56.37	0.23	0.32	0	0.0496	-6.94
1345°C	initial	-	266.1	0	49.48	0	0.74	0	0.0600	0
	100	1.73	265.9	-0.08	47.05	-4.91	0.75	1.35	0.0641	6.83
	300	1.74	265.9	-0.08	47.05	-4.91	0.68	-8.11	0.0707	17.83
	500	1.74	266.0	-0.04	47.45	-4.10	0.70	-5.41	0.0687	14.50
	700	1.74	266.0	-0.04	47.07	-4.87	0.69	-6.76	0.0701	16.83

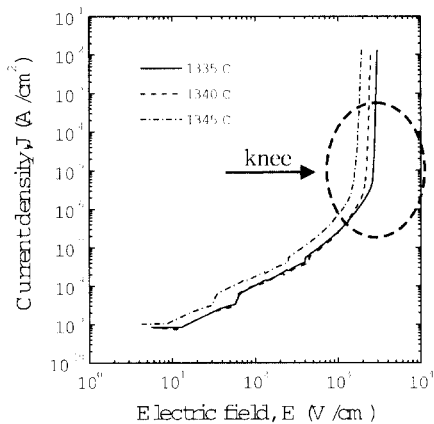


그림 4. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 4. E-J characteristics of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature.

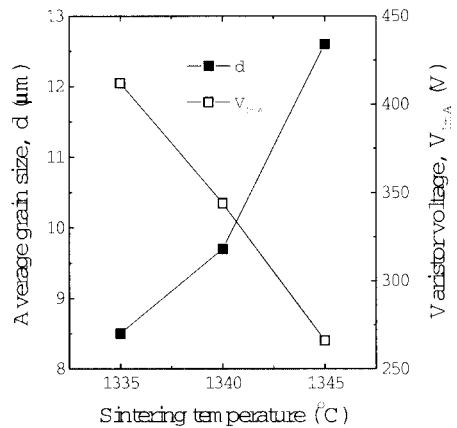


그림 5. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 평균 결정립 크기와 바리스터 전압.

Fig. 5. Average grain size and varistor voltage of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature.

그림 6은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 비직선 지수(α)와 누설전류(I_L)를 나타낸 것이다. 비직선 지수는 바리스터가 유사절연체에서 유사도전체로 스위칭되는 정도를 보여주는 파라미터로서 그 값이 클수록 바리스터의 비직선성은 향상되며, 우수한 써지특성도 기대할 수 있다. 또한 누설전류는 손실임으로 작을수록 좋다. 소결온도가 증가함에 따라 비직선 지수는 61~50의 범위로 감소하였으나 전체 소결온도에서 50 이상의 높은 비직선 지수를 나타내었다. 누설전류는 소결온도의 증가에 따라 1340 °C를 기준으로 감소하였다가 증가하며, 0.3~0.7 μ A의 범위에 존재하였다. 한편 1 kHz에서 측정된 유전손실계수($\tan\delta$)는 소결온도가 증가할수록 0.0439~0.0600의 범위로 증가하였으며, 비직선 지수가 가장 높은 1335 °C에서 가장 낮게 나타났다.

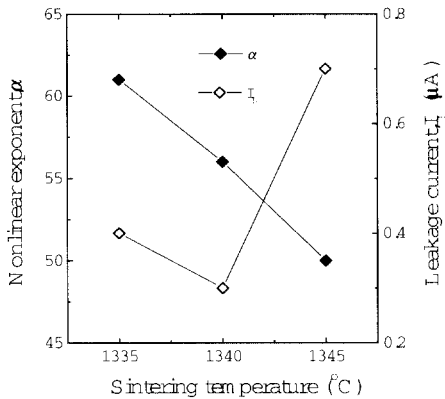


그림 6. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 6. Nonlinear exponent and leakage current of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature.

그림 7은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압 특성으로 8/20 μ s 파형을 갖는 100 A/cm²의 써지전류(I_b)에 대한 제한전압(V_c)을 나타낸 것이다. 동일한 써지전류에 대해 소결온도가 증가함에 따라 제한전압이 감소하는 것은 바리스터 전압의 감소에 기인하는 결과이다. 상기의 써지전류는 써지 스트레스 전류로 사용되었는데, 본 ZPCCE

계 바리스터의 시편직경에 대한 정격써지전류인 10 A와 비교할 때 가혹한 스트레스 조건임을 알 수 있다.

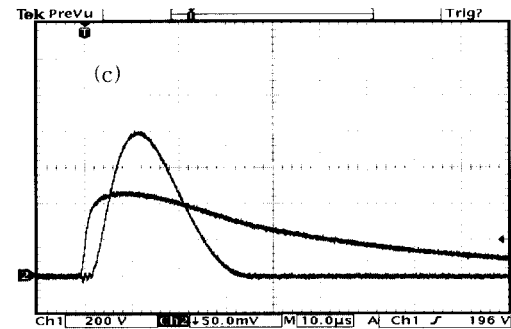
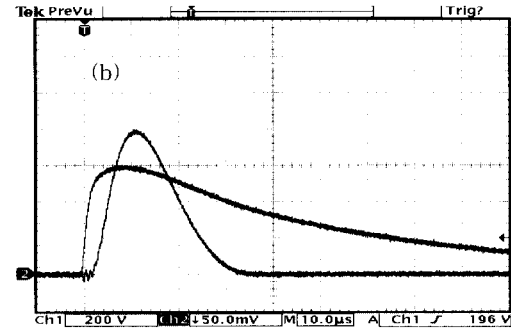
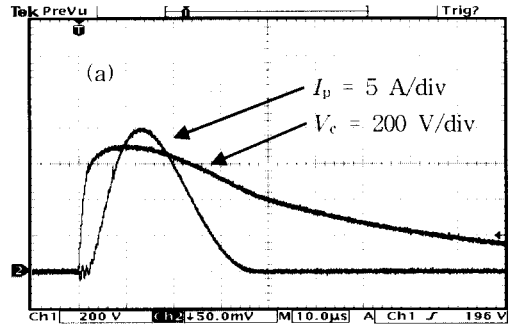


그림 7. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압특성; (a) 1335 °C, (b) 1340 °C, (c) 1345 °C.

Fig. 7. Clamping voltage characteristics of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature: (a) 1335 °C, (b) 1340 °C, and (c) 1345 °C.

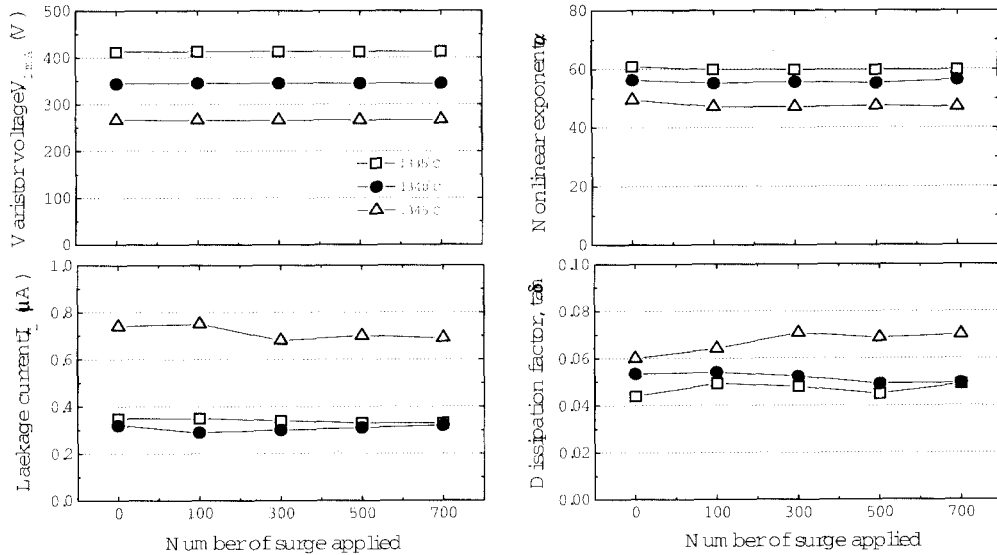


그림 8. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 썬지 스트레스 인가전·후의 전기적 특성 변화.
 Fig. 8. Variation of electrical characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with the variations of sintering temperature before and after surge stress.

그림 8은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 썬지 스트레스 전·후의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 바리스터 전압 변화율($\% \Delta V_{1mA}$)은 1345 °C에서 소결된 바리스터의 경우 $-0.04 \sim -0.08 \%$ 로 거의 변화가 없었으나 1335 °C, 1340 °C에서는 각각 $+0.19 \sim +0.24 \%$, $+0.23 \sim +0.26 \%$ 으로 미약하게 증가하였다. 비직선 지수 변화율($\% \Delta n$)은 1340 °C에서 소결된 바리스터가 $1.92 \sim +0.23 \%$ 으로 상대적으로 낮아 안정성이 높은 것으로 나타났다. 특히 4차 스트레스 이후에는 오히려 약간 증가하였다. 누설전류 변화율($\% \Delta I_L$)은 1340 °C에서 소결된 바리스터는 $-9.38 \sim 0 \%$ 로 4차 스트레스 이후 초기값으로 회복하며 거의 변화가 없었으며, 나머지 바리스터는 썬지 스트레스에 따라 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 DC 스트레스와 비교하여 썬지 스트레스에 의한 누설전류가 연속적이지 않아 불규칙적인 회복시간이 있어 바리스터의 노화에 영향을 미친 것으로 판단된다. 유전손실계수 변화율($\% \Delta \tan \delta$)은 1340 °C에서 소결된 바리스터는 썬지 스트레스에 따라 $-7.69 \sim +1.31 \%$ 으로 감소하였으나 나머지 바리스터는 증가하였으며, 1345 °C에서 소결된 바리스터가 $+6.83 \sim +17.83 \%$ 으로 가장 큰 변화를 나타내었다. 전체적으로 썬지 스트레스에 대한 전기적

특성변화는 미약한 것으로 나타났다. 한편 썬지 침입 시 바리스터의 보호능력을 나타내는 제한전압비 ($K=V_c/V_{1mA}$)는 썬지 스트레스에 따라 변화가 없었으며, 모든 바리스터가 2이하로서 우수하게 나타났다. 기 보고된[10] DC 가속열화 스트레스에 대한 결과에서 1340 °C, 1345 °C에서 소결된 바리스터의 안정성이 1335°C에서 소결된 바리스터보다 높게 나타났음을 확인하였고, 썬지 안정성 또한 미약하게나마 1340 °C에서 소결된 바리스터가 높은 것으로 판단된다. 썬지 스트레스 전·후의 자세한 V-I, 유전 및 썬지 특성 파라미터의 변화를 표 1에 나타내었다.

4. 결론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃계 바리스터의 소결온도에 따른 썬지 스트레스에 대한 전기적 특성 변화를 조사하여 아래와 같은 결과를 확인하였다.

1. 썬지 스트레스에 대한 바리스터 전압의 변화는 소결온도 1340 °C → 1335 °C → 1345 °C 순으로 감소하였다.
2. 썬지 스트레스에 대한 비직선 지수의 변화는 소

결온도 1345 °C→1335 °C→1340 °C 순으로 감소하였다.

3. 씨지 스트레스에 대한 누설전류의 변화는 소결온도 1345 °C→1335 °C→1340 °C 순으로 감소하였다.
4. 씨지 스트레스에 대한 유전손실계수의 변화는 소결온도 1345 °C→1335 °C→1340 °C 순으로 감소하였다.

결론적으로 1340 °C에서 소결된 바리스터가 다른 소결온도에서 제조된 바리스터보다 씨지 스트레스에 대한 안정성이 우수한 것으로 나타났으며, 전체 소결온도에서 씨지 스트레스에 의한 전기적 특성 파라미터의 변화는 바리스터 전압과 비직선 지수보다 누설전류와 유전손실계수가 상대적으로 크게 나타났다.

참고 문헌

- [1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc oxide varistor-a review", Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 639, 1986.
- [2] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide", Ceram. Bull., Vol. 66, No. 9, p. 1329, 1987.
- [3] 뉴-케라스시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, p. 149, 1990.
- [4] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [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] 電氣學會, "酸化亜鉛避雷器の特性と評價試験法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [7] 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.
- [8] C.-W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ ceramic varistors", Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182, 2001.
- [9] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu, "The nonlinear properties and d.c. de-gradation characteristics of ZPCCE-based varistors", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, No. 5, p. 393, 2001.
- [10] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er₂O₃ addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.
- [11] 남춘우, 윤한수, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [12] 남춘우, 류정선, "Pr6O11계 ZnO 바리스터의 전기적 안정성에 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 14권, 8호, p. 640, 2001.
- [13] 남춘우, 류정선, "Pr6O11계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 808, 2001.
- [14] C.-W. Nahm, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ based-ceramic varistors with high stability of nonlinear properties", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 21, No. 3, p. 201, 2002.
- [15] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of sintering temperature on electrical properties and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors", J. Mater. Sci.: Mater. Electron., Vol. 13, No. 2, p. 111, 2002.
- [16] C.-W. Nahm, J.-A. Park, and M.-J. Kim, "Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistor ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 39, p. 307, 2004.
- [17] C.-W. Nahm, J.-A. Park, B.-C. Shin, and I.-S. Kim, "Electrical properties and DC-accelerated aging behavior of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistor ceramics", Ceram. Int., Vol. 30, p. 1009, 2004.
- [18] 남춘우, 박종아, 김명준, 유대훈, "ZPCCE계 바리스터의 씨지 스트레스에 대한 안정성", 대한전기학회학술논문집, C권, p. 1706, 2004.
- [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. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.
- [20] International Electrotechnical Committee, "IEC 1000-4-series, electromagnetic ompatibility", IEC publisher, 1992.