

Glass 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 전기적 특성

Electrical Properties of ZnO Varistors with Variation of Glass Addition

조현무^{1,a}, 이종덕¹, 박상만¹, 이성갑²

(Hyun-Moo Cho^{1,a}, Jong-Deok Lee¹, Sang-Man Park¹, and Sung-Gap Lee²)

Abstract

ZnO varistor ceramics were fabricated with variation of addition of glass-frit amount and the sintering temperature was 1100 °C. The average grain sizes were showed increased from 8.6 μm to 10 μm, and varistor voltages were decreased from 506 V to 460 V by added amount of glass-frit. Nonlinear coefficient α, of all were with increasing the amount of glass-frit more than 70, in case of added on 0.03 wt% glass-frit was 83. And leakage current were less than 1 μA with applied at 82 % of varistor voltage. The clamping voltage ratio of the specimens added 0.03 wt% glass-frit was 1.41 at applied 25 A [8/20 μs]. In the specimen added 0.03 wt% glass-frit, endurance of surge current and deviation of varistor voltage were 6200 A/cm², Δ-1.67 %, respectively and clamping voltage ratio was 2.33. In the specimen added 0.03 wt% glass-frit were superior to any other compositions on High Temperature Load Test(HTLT) for 1000 hr at 85 °C, and deviation of the varistor voltage were Δ-1.29 %.

Key Words : Glass-frit, Nonlinear coefficient, Endurance surge current, High temperature load test

1. 서 론

전압에 따라 입계의 전기적 저항이 변화하는 성질을 이용하는 대표적인 n형 반도체 세라믹스 중의 하나인 ZnO 바리스터는 Bi, Co, Sb, Mn등을 적정량 첨가하여 제조된다. 입계의 전압 비의존성을 이용하는 바리스터는 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선 계수 α, 누설전류, 제한전압 특성 등 제반 특성이 변화하기 때문에 적절한 온도에서의 소결, 바리스터의 특성을 향상시키기 위한 회토류 산화물 등의 첨가 등으로 미세구조와 전기적 특성을 제어하게 된다. 이렇게 제조되는 바리스터는 최근에도 갖가지 첨가물을 첨가시켜 특성 향상

에 관한 연구 및 개발이 꾸준히 이루어지고 있다 [1-3].

그러나, 그 동안의 연구에서는 대부분 저전류 영역 및 중전류 영역에서만 특성 개선에 관한 연구가 이루어진 것이 사실이며, 이에 반해 고전류 영역에서의 바리스터 특성에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다[4-6]. 특히, 바리스터는 뇌서지, 유도성 과전압등 이상 과도전압으로부터 회로를 보호하기 위해 이용되므로, 고전류 영역에서의 특성 개선이 매우 시급하며, 이에 따라 고전류 영역에서의 바리스터에 관한 연구가 절실한 실정이다[7,8].

또한, 높은 소결 온도에 따른 Bi₂O₃의 휘발문제를 충분히 고려하면 소결온도를 낮추는 소결조제의 첨가가 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 소결온도를 낮춤과 동시에 전기적 특성의 안정성을 증대시키고[9-11] 고전류 영역에서 바리스터 특성을 연구하기 위하여 glass-frit을 첨가하였으며, 첨가량에 따른 바리스터의 구조적, 전기적 특성과 신뢰성 시험으로서 고온연속부하시험을 수행하였다[12-15].

1. 서남대학교 전기전자공학부 (전북 남원시 관치동 720)
2. 국립 경상대학교 세라믹공학과
a. Corresponding Author : turtle7303@hanmail.net
접수일자 : 2005. 6. 23
1차 심사 : 2005. 7. 20
심사완료 : 2005. 8. 4

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에서 ZnO 바리스터를 제조하기 위한 기본조성식은 $97.5\text{ZnO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{Co}_3\text{O}_4-1.0\text{Sb}_2\text{O}_3-0.2\text{NiO}-0.1\text{Cr}_2\text{O}_3-0.1\text{Nd}_2\text{O}_3$ 이며, 여기에 소결조제로 x Glass-frit(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 wt%)를 첨가하였고, 출발원료는 1급 시약을 이용하여 10^4 g의 오차로 평량하였다. 첨가한 glass-frit은 연화점 493°C 인 Si-Mg-Al-V계이다. 분산매는 deionized water를 이용하였다. 이외에 바인더, 분산제, 가소제, 소포제 등 유기물을 적절하게 첨가하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24시간 혼합·분쇄하였다. 그 후, 열풍건조기에서 열풍 온도 220°C , 배풍온도 100°C , atomizer speed 8300RPM의 조건으로 구형의 과립으로 조립하였다. 제조된 과립을 12ϕ 원통형 금형에 1.2g 씩 넣고, $850\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150°C 에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5ϕ 의 스크린(230 mesh)을 이용하여 전극을 도포하고, 570°C 에서 15분간 열처리하여 옴성접촉이 되도록 하였다. 전기적 특성의 측정과 신뢰성 시험을 진행하기 위하여 납조 온도를 $220^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 하고, 담금법에 의해 납땜을 진행하여 리드와이어를 부착시켰다. 그 후, 외부와 절연시키기 위하여 범용 에폭시 분말로 코팅한 후 160°C 의 오븐에서 2시간동안 충분히 경화시켰다.

2.2 구조적 전기적 특성

구조적 특성을 측정하기 위하여 소성된 시편을 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 계산하였으며, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하고 평균 결정립 크기를 계산하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 제조된 시편을 Keithley 237로 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $10^{-2}\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 전류 밀도를 변화시켜 V-I 특성곡선을 측정하였고, 식 (1)을 이용하여 비직선계수 α 를 구하였다. 누설전류는 바리스터 동작 전압(DC 82%의 바리스터 전압)을 인가하여 누설전류를 측정하였다.

$$\alpha = \frac{\log I_{1\text{mA}} - \log I_{0.1\text{mA}}}{\log V_{1\text{mA}} - \log V_{0.1\text{mA}}} \quad (1)$$

고전류 영역에서는 Keytek사 서지 시험기를 이용하여 $8/20\mu\text{s}$ 의 서지 전류 파형을 인가하여 제한 전압비를 측정하고, 고전류 충격시험을 진행하였

다. 고전류 충격시험은 IEC 규격에 따라 최대 서지 전류를 측정하였다.

2.3 신뢰성 시험

신뢰성 시험으로서는 고온연속부하시험을 진행하였다. 고온연속부하시험은 $85^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 바리스터 전압의 82%의 DC 전압을 인가하여 1000 시간동안 진행하여 누설전류의 변화와 시험 전후 바리스터의 전압변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Glass-frit 첨가량 변화에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 증가하다가 0.03 wt% 첨가된 시편에서 가장 높은 $5.94\text{g}/\text{cm}^3$ 의 소결밀도를 나타내었으며, 그 이상 첨가된 시편에서는 소결밀도가 다시 감소하는 특성을 나타내었다.

이는 용점이 낮은 glass-frit가 첨가되면 소결시 낮은 온도에서 액상 소결이 진행되므로 보다 높은 온도에서 액상이 되는 Bi_2O_3 의 휘발(865°C 부근)을 막아 소결밀도가 증가되는 것으로 사료된다. 한편 적정량 이상 첨가되면 휘발되는 Bi_2O_3 가 밖으로 빠져나가지 못하고 내부에 기공을 형성함에 따라 소결밀도가 낮아지는 것으로 사료된다.

그림 2는 SEM으로 관찰한 시편의 미세구조이다. glass-frit이 첨가됨으로 인하여 결정립의 크기가 비교적 균질해졌으며, 이는 소결밀도의 향상으로 결국은 바리스터의 전기적 특성의 향상으로 이어질 수 있다는 것을 예측할 수 있다.

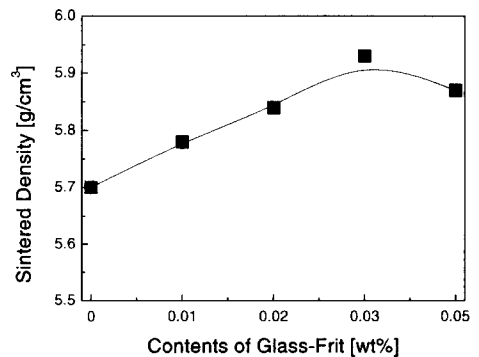


그림 1. 시편의 소결밀도.

Fig. 1. Sintered density of ZnO varistors with variation of glass-frit.

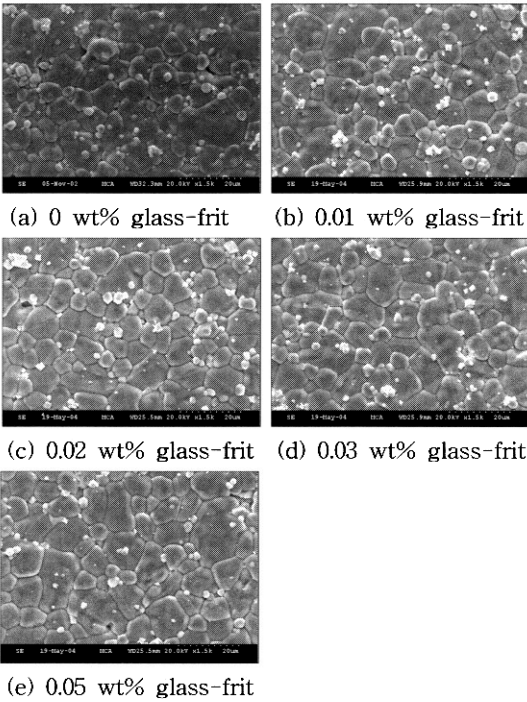


그림 2. Glass-frit 첨가량에 따른 표면 미세구조.
 Fig. 2. Surface microstructure of ZnO varistors with variation of glass-frit.

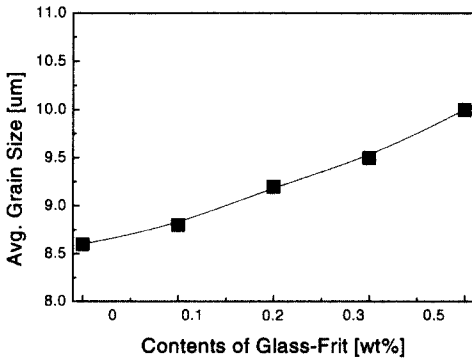


그림 3. 제조된 시편의 평균 결정립 크기.
 Fig. 3. Average grain size of ZnO varistors with variation of glass-frit.

그림 3은 제조된 시편의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 glass-frit의 첨가량이 증가할수록 평균 결정립의 크기가 증가하였으며, 이는 용점이 낮은 glass-frit이 소결시

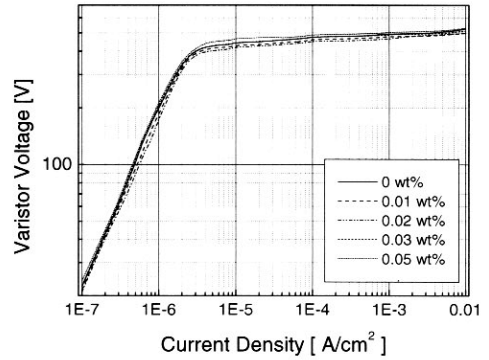


그림 4. Glass-frit 첨가량에 따른 V-I 특성곡선.
 Fig. 4. V-I characteristics of ZnO varistors with variation of glass-frit.

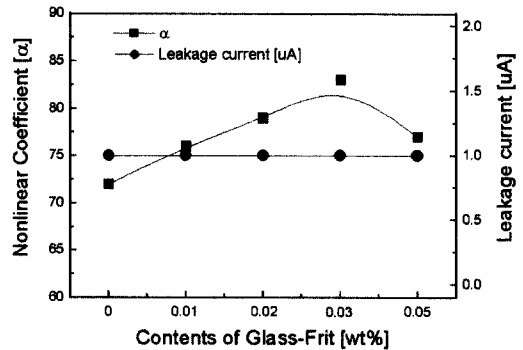


그림 5. 제조된 시편의 비직선계수 및 누설전류.
 Fig. 5. α and I_L of ZnO varistors with variation of glass-frit.

낮은 온도에서 액상 소결을 유도하는 작용에 의해 나타난 결과로 사료된다. 결정립의 크기는 첨가량에 따라 선형적으로 증가하여 첨가하지 않았을 때, 8.6 μm , 0.05 wt%를 첨가한 경우 약 10 μm 의 크기를 나타내었다.

그림 4는 제조된 시편의 전류밀도 변화에 따른 V-I 특성곡선을 나타낸 것이다. 평균 결정립의 크기가 glass-frit의 첨가량에 따라 선형적으로 증가한 것에 따라 바리스터 전압은 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 같은 두께에서 결정립이 증가하면, 바리스터 전압이 결정되는 결정립 수의 감소에 기인한 것이다.

표 1. 제조된 시편의 제한전압 특성.

Table 1. Clamping voltage properties of ZnO varistors with variation of glass-frit.

첨가량 구분	0 (wt%)	0.01 (wt%)	0.02 (wt%)	0.03 (wt%)	0.05 (wt%)
V_{1mA} [V]	506	492	484	477	460
V_c [V]	738	706	692	672	658
V_c/V_{1mA}	1.46	1.44	1.43	1.41	1.43

표 2. ZnO 바리스터의 제한전압 특성.

Table 2. Clamping voltage properties of ZnO varistors with variation of glass-frit.

첨가량 구분	0 (wt%)	0.01 (wt%)	0.02 (wt%)	0.03 (wt%)	0.05 (wt%)
V_{1mA} [V]	506	492	484	477	460
I_{peak} [A/cm ²]	6200	6200	6200	6200	6200
V_c [V]	1250	1186	1152	1152	1104
V_c/V_{1mA}	2.47	2.41	2.38	2.33	2.40
V'_{1mA} [V]	485	481	474	469	448
ΔV_{1mA} [%]	-4.15	-2.24	-2.06	-1.67	-2.61

그림 5는 제조된 시편의 누설전류와 비직선 계수를 나타낸 것이다. 비직선계수 α 는 glass-frit이 0.03 wt% 첨가되었을 때, 가장 높은 83을 나타내었고, 누설전류는 glass-frit의 첨가량에 관계없이 모두 1 μ A 미만의 우수한 특성을 나타내었다.

표 1은 제한전압 특성을 나타낸 것이다. 제한전압을 측정하기 위하여 25A의 8/20 μ s 서지 파형을 바리스터에 흘려 그때, 바리스터 양단에 걸리는 전압을 측정하고, 바리스터 전압으로 나누어 제한전압비율을 구하였다. 0.03 wt%의 glass-frit이 첨가된 시편이 기준 서지 전류에서의 제한전압비가 1.41로 가장 우수하여 회로 보호능력이 가장 우수하였다.

표 2는 최대 서지전류를 인가했을 때의 제한전압 특성 및 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 최대 서지 전류는 [8/20 μ s]의 파형의 최대 서지 전류 6200 A/cm²를 바리스터에 인가하여 이때 바리스터에 걸리는 전압을 측정하였고, 서지 인가 시험 후, 다시 바리스터 전압을 측정하여 바리스터

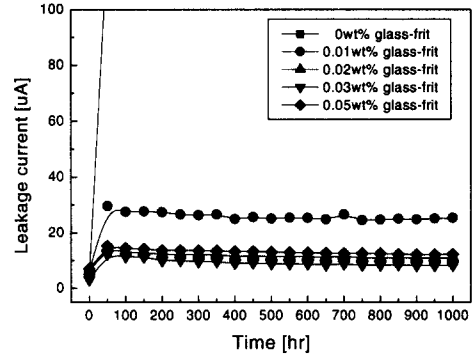


그림 6. 제조된 시편의 고온부하시험결과.

Fig. 6. High temperature load test of ZnO varistors with variation of glass-frit.

전압 변화율을 계산하였다. 서지시험결과, glass-frit이 0.03 wt% 첨가된 시편이 가장 우수한 제한전압 특성 및 바리스터 전압 변화율을 나타내었고, 이때, 제한전압비는 2.33, 바리스터 전압 변화율 ΔV_{1mA} 는 -1.67 %였다. 이는 glass-frit의 첨가에 따라 소결밀도가 증가하여 내부 기공이 적어짐과, 균질해진 결정립들에 의해 인가된 충격전류가 모든 결정립에 비교적 균일하게 흡수되어 서지 전류 내량이 증가된 것으로 사료된다.

그림 6은 고온연속부하시험에 따른 시간 경과별 누설전류의 변화를 측정된 것이다. 시험은 85 \pm 1 $^{\circ}$ C의 오븐에서 바리스터 전압의 82 %에 해당하는 DC 전압을 인가하여 1000 hr 동안 진행하였으며, 시험 후, 바리스터 전압의 변화율은 \pm 10 % 이내여야 한다. 시험 결과 첨가하지 않은 시편의 경우 약 50 시간 경과 후, 열폭주 현상이 일어나 파괴되었으며, 0.03 wt%의 glass-frit이 첨가된 시편이 가장 안정적인 고온부하시험중 누설전류 특성을 나타내었으며, 시험 후, 바리스터 전압 변화율 ΔV_{1mA} 는 -1.3 %로 우수한 특성을 나타내었다.

표 3은 고온부하시험 후, 바리스터의 전압 변화율을 측정된 결과이다. Glass-frit이 첨가되지 않은 샘플에서는 열폭주가 일어나 시편이 파괴되었으나, 첨가된 샘플에서는 규격이 만족하는 전압변화율을 나타내었다. 그 중, 0.03 wt%의 glass-frit이 첨가된 샘플에서 ΔV_{1mA} 가 가장 우수한 -1.29 %의 전압변화율을 나타내 가장 우수한 특성을 나타내었다. 바리스터의 누설전류는 회로의 소비전력과 밀접한 관계가 있으므로 소비전력을 줄이기 위해서는 누설전류가 낮은 쪽이 유리하다.

표 3. 고온부하시험 후 바리스터 전압 변화율.

Table 3. Deviation of varistor voltage after High Temp. and Load Test with variation of glass-frit.

첨가량 구분	0 (wt%)	0.01 (wt%)	0.02 (wt%)	0.03 (wt%)	0.05 (wt%)
시험 전	477	471	469	466	462
시험 후	0	457	459	460	453
$\Delta V_{1mA}(\%)$	-100	-2.97	-2.13	-1.29	-1.95

4. 결론

본 연구에서는 glass-frit을 첨가하여 바리스터의 전기적 특성에 관한 연구를 하였다. 소결밀도는 0.03 wt%를 첨가한 시편이 5.94 g/cm³로 가장 높았으며, 미세구조 분석결과 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 8.6 μm 에서 10 μm 로 증가하였다. 전기적 특성 시험결과 바리스터 전압은 506 V에서 첨가량이 증가함에 따라 460 V까지 선형적으로 감소하였다. 비직선계수 α 는 0.03 wt%의 glass-frit이 첨가되었을 때 83으로 최고값을 나타내었고, 누설전류는 첨가량에 의해 변화하지 않았다. 제한전압특성 측정결과 0.03 wt%를 첨가한 경우 가장 우수한 1.41의 제한전압비를 나타내었고, 6200 A/cm²의 고전류 충격시험결과 제한전압비 2.33, 바리스터 전압 변화율 -1.67 %로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 고온부하시험결과 glass-frit을 첨가한 샘플과 첨가하지 않은 시편의 차이가 가장 크게 나타나, 첨가되지 않은 경우, 약 50 시간 경과 후 열폭주 현상이 일어났으나 첨가된 샘플의 경우 시간의 경과에 따라 안정적인 누설전류 특성과 시험 후, 우수한 바리스터 전압 변화율 특성을 나타내었다. 특히, 0.03 wt%의 glass-frit가 첨가된 샘플에서의 바리스터 전압 변화율 ΔV_{1mA} 는 -1.29 %의 값을 나타내었다. 따라서, glass-frit을 적절하게 선정 및 첨가하면 소결온도를 낮출 수 있으며, 특히 바리스터의 전기적 특성이 향상될 수 있다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 산학연 컨소시엄 중소기업 기술협력센터의 지원에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- [2] J. J. Lee, K. O'Brien, and M. S. Cooper, "Second-breakdown characteristics of metal-oxide varistors", J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 3, p. 1252, 1977.
- [3] K. Sato, Y. Takada, H. Maekawa, M. Otokake, and S. Tominaga, "Electrical conduction of ZnO varistors under continuous dc stress", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, Co. 5, p. 909, 1980.
- [4] H. F. Li, Y. C. Xu, S. L. Wang, and L. Q. Wang, "Electrical characteristics and pulse degradation of ZnO varistors with Nd₂O₅ dopant", J. M. Sci., Vol. 30, No. 4, p. 5161, 1995.
- [5] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co₃O₄ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 16, No. 8, p. 1361, 1977.
- [6] 한세원, 조한구, 강형부, "ZnO 바리스터에서 첨가물이 쌍정에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회 2001학계학술대회논문집, p. 1057, 2001.
- [6] 남춘우, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [7] C.-W. Nham, "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.
- [8] 조현무, 이성갑, "Co₃O₄ 첨가량 변화에 따른 ZnO Varistor의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 11호, p. 1186, 2004.
- [9] B. S. Shiou and F. W. Jih, "Electrical properties and degradation phenomena of glass-doped ZnO varistors", Br. Ceram. Trans., Vol. 85, p. 118, 1986.
- [10] B. S. Chiou and R. W. Vest, "Thermal and electrical stability of ZnO varistors with glass additives", J. E. M., Vol. 19, No. 12, p. 1339, 1980.
- [11] H. H. Hng and K. M. Knowles, "Micro-

structure and current-voltage characteristics of multicomponent vanadium-doped Zinc oxide varistors." J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 10, p. 2455, 2000.

[12] IEC 60068, Part. No. 2, "Environmental Test", 1982.

[13] IEC 61000-4-5 Standard 1.2/50 μ s - 8/20 μ s voltage-current combination pulse.

[14] IEC 60060 High-voltage test techniques - Measuring systems.

[15] IEC 1000-4-series, Electromagnetic Compatibility.