

## 비스무스계 ZnO 바리스타의 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전기적특성 및 열화특성

허종철<sup>\*)</sup> 김형식<sup>\*)</sup>  
한국전기연구소<sup>\*)</sup>

박태곤<sup>\*)</sup>  
창원대학교<sup>\*)</sup>

### Effect of the SiO<sub>2</sub> Addition on the Electrical and Degradation Property of Bi based ZnO Varistor

Jong-Cheol Heo<sup>\*)</sup> Hyung-Sik Kim<sup>\*)</sup>  
Korea Electrotechnology Research Institute<sup>\*)</sup>

Tae-Gone Park<sup>\*)</sup>  
Chang Won National University<sup>\*)</sup>

#### Abstract -

Experimental results on the effect of SiO<sub>2</sub> addition to Bi based ZnO varistor show that secondary phases in microstructure and nonlinear coefficient are increased, and that leakage current is decreased with SiO<sub>2</sub> additive content. The varistor with 0.1mol%-SiO<sub>2</sub> additive exhibits lower resistive current than other specimen at (E<sub>1mA</sub> x 0.6) applied voltage and temperature of 115°C for 350h.

paste로 직경 10mm 스크린 도포 후 600°C에서 열처리 하였다.

#### 2.2 미세구조

소결된 시편은 예폭시 수지계통으로 열간성형하여 SiC 연마지와 diamond paste로 연마후 알루미늄으로 폴리싱 후 800°C에서 thermal 에칭후 Au를 증착시켜 SEM (Hitachi S-2700, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

#### 2.3 전압-전류특성

온도 Chamber(Delta design, model 9039, USA) 및 Current-Voltage Source/Measuring(Keithly 237, USA)와 IEEE 48 BUS를 이용하여 GPIB로 저전류 영역에서의 온도(상온, 325K, 375K, 425K, 475K)에 따른 I-V 특성을 측정하였고 대전류 영역에서의 I-V 특성은 충격전류 발생장치인 Surge Generator (6kV 10kA max. 8/20µs KeyTek Instrument corp. Model 587, USA)를 사용하여 1.66kA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다.

#### 2.4 과전열화특성

과전에 의한 열화특성을 측정하기 위해 교류시험설비 및 누설전류 측정기(Leakage current detector, LCD 4, Japan) 및 항온Chamber(Aging testor, Korea)를 이용하여 온도115°C 및 전압 E<sub>1mA</sub>X0.6-0.63에서 350 시간동안 소자에 흐르는 저항분 전류 및 전력손실을 측정하였으며 온도조건은 IEEE Std C62.11 (1993) IEEE Standard for metal oxide surge arrester"를 근거로 하였으며 열화시험전, 후 전압-전류 특성변화를 비교하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 미세구조

그림1은 바리스타의 미세결정구조를 SEM사진으로 나타낸것이다. SiO<sub>2</sub>첨가에 따라 입계부근에서 새로운 2차상이 나타났으며 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 새로운 2차상이 보다 많이 분포되고 일부 작은 스피넬 입자는 입계에 고정되지 못하고 결정입 내에 존재함을 볼 수 있다. 이는 Zn<sup>2+</sup>와 Si<sup>4+</sup>의 이온반경이 각기 0.74Å 및 0.41Å의 크기로 고용체를 이루게 되는데 고용되지 않은 일부 SiO<sub>2</sub>가 입자 및 입계에 남아 다른 고용석출물을 형성한 것으로 사료된다.

SEM사진을 이용 linear intercept법으로 Si 첨가량에 따른 평균입자크기를 측정한 결과 4.7~5.4µm로 나타났으며 소결밀도는 5.6g/cm<sup>3</sup>로 치밀한 소결이 이루어졌다.

### 1. 서 론

큰서어지 흡수능력을 갖는 SiC 바리스타와 높은 비직선성을 갖는 제너다이오드의 두가지 특성을 겸비한 산화아연(ZnO) 바리스타는 전자 및 통신기기에서 초고압전력 계통에 이르기까지 뇌 또는 개폐 과전압 등의 이상전압에 대한 서어지 흡수, 전압안정화 및 피뢰기 소자등에 상업적으로 폭넓게 사용된다.

일반적으로 바리스타의 전압-전류특성은 3영역으로 오음특성을 갖는 저전계 영역과 높은 비직선성을 갖는 중전계 영역, 그리고 입자자체 저항에 영향을 받는 고전계 영역으로 나뉘어진다.

이러한 전압-전류특성은 항복전압, 누설전류, 비선형계수 등의 소자성능을 결정짓는데 중요한 역할을 한다. 그리고 소자는 주변분위기와 화학반응, 주위온도를 고려한 운전전압 또는 과전전압, 서어지흡수등과 같은 전기적 스트레스가 열화의 주원인으로 소자의 수명을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 특히 소자는 상시 과전상태에서 사용되는데 과전시 흐르는 누설전류(저항분전류)로 인해 발생하는 주열이 열화에 큰영향을 미친다. 이러한 열화는 수요자에 대한 중요한 관심분야로 많은 연구가 진행되고 있다. 본 실험에서는 ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - NiO - MnO<sub>2</sub> - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Al(NO<sub>3</sub>) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기본 조성에 SiO<sub>2</sub>함량 변화에 따른 바리스타의 전압-전류 특성을 조사하고 교류과전에 의한 바리스타의 열화특성을 조사하고자 한다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시편제조

ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - NiO - Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MnO<sub>2</sub> - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Al(NO<sub>3</sub>) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기본 조성에 SiO<sub>2</sub>를 0.1~0.5 mol% 변화시킨 원료를 ZrO<sub>2</sub> Ball과 함께 폴리우레탄 용기에 넣고 아세톤을 매체로 milling 후 PVA, 윤활제, 이형제를 넣고 혼합 및 분쇄과정을 수행한 후 0.149µm의 체거름을 통해서 얻어진 분말을 ϕ16mm의 유압조각금형을 사용하여 700kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 두께 2mm의 원판형태로 성형하였다. 소결은 1200°C에서 3시간동안 공기중에서 실시하였으며 소결된 시료는 silver

### 3.2 전압-전류 특성

저전계 영역에서의 전도기구는 경계층의 에너지 장벽에 의존하는데 인가되는 전계에 의해 장벽이 낮아져 전자는 열적방출에 의해 통과하게되며 열적방출에 의한 전압-전류 관계식을 전류 밀도(J)로 나타내면 다음과 같다.

$$J = J_0 \exp\left\{ \left( \frac{Ee^3}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} - \phi \right\} / kT$$

여기서 J : 전류밀도,  $J_0$ : 재료 및 치수에 대한 상수  
e: 전자전하, E: 전계강도,  $\epsilon_0$ : 유전율,  $\phi$ : 전위장벽  
k : 볼츠만 상수, T : 절대온도

중전계 영역에서는 경계층의 전계가 항복전압 이상에 도달하게 되면 전자는 터널링 효과에 의해 장벽을 통과하게 되며 인가전압의 증가에 따라 터널링에 의한 전류 증가로 비직선계수( $\alpha$ )는 증가하게 된다. 전류밀도(J)는

$$J = J_1 \exp\left\{ -(A\phi^{3/2}/E) \right\} \text{와 같다.}$$

여기서  $J_1$ , A는 재질고유상수

고전계 영역에서는 입자저항에 의한 전압강하가 우세하게 나타나는 영역으로 전류 밀도(J)는

$$J = E/\rho = kV^{\alpha} \text{와 같다.}$$

여기서  $\rho$ 는 입자저항을 나타낸다.

그림2의 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 각 시편의 10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>에서 1.66kA/cm<sup>2</sup>까지 측정된 전압-전류 특성곡선으로부터 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 조성에서의 비직선 계수( $\alpha$ )는 50정도, 누설전류는 20( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)에서 SiO<sub>2</sub>가 첨가되면서 비직선 계수( $\alpha$ )는 60-62로 상승하였으며 누설전류는 약5( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)로 나타났다.

항복전압은 입자크기에 따라 결정되는데 미세구조에서 알수 있듯이 항복전압( $E_{1mA}$ )은 2480-2590(V/cm)로 SiO<sub>2</sub>첨가량에 따른 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다.

그림3은 고전계 영역에서의 전압-전류특성의 측정 및 이상전압 침입시 방전전류에 의해 소자양단에 나타나는 제한전압 측정을 위해 8/20 $\mu$ s, 1.31kA(1.66kA/cm<sup>2</sup>)의 뇌충격전류를 정극성(Positive) 및 부극성(Negative) 모두 인가한 것을 나타낸 것으로 제한전압이 정, 부극성 모두 840V로 V-I특성이 대칭성을 나타냄으로써 정, 부극성의 어떠한 서여지에 대해서도 같은성능으로 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

그림4는 온도에 따른 전압-전류 특성을 나타내었으며 온도가 상온, 325K, 375K, 425K, 475K에서의 특성으로부터 온도가 증가할수록 누설전류가 증가됨을 알 수 있는데 이는 저전계 영역에서의 열로서 발생하는 저항분 전류가 온도의존성이 높은것을 나타낸다.

### 3.3 열화 특성

소자 입계층의 입계층의 열화특성은 주위 분위기와 화학반응 및 전기적 스트레스에 영향을 받지만 주위온도를 고려한 운전전압 및 과전전압에 의한 열화는 주로 저항분전류에 의하여 결정되며 이는 과전 시 열로서 발생하여 소자의 온도를 상승 시키므로써 생기는데  $E_{1mA} \times (0.6 \sim 0.63)$ , 115°C, 350시간 열화 중 저항분 전류-시간 관계를 그림5에 나타내었다. 여기서 SiO<sub>2</sub>를 0.1mol% 첨가시 누설전류 및 전력손실이 낮게 나타났으며 특히 SiO<sub>2</sub>를 0.3mol% 이상 첨가 시 누설전류 및 전력손실이 높게 나타나는데 이는 미세구조에서 알 수 있듯이 0.3mol% 이상첨가시 새로운 2차상의 증가로 계면결합이 불안정한 것으로 생각되며 특히 상온에서의 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 누설전류는 감소를 나타내었고 고온 115°C 및 과전상태( $E_{1mA} \times (0.6 \sim 0.63)$ )에서의 실험결과 0.3mol% 이상 첨가 시 누설전류의 증가를 나타내는 것은 0.3mol% 이상에서 입계면에서의 온도의존성이 높은 것을 나타내며 온도, 과전에 의한 열화는 초기영역에서의 누설전류 변화에서 알 수 있듯이 계면현상에 의한 열화현상을 뒤받침 하는 것으로 생각된다.

### 4. 결 론

ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - NiO - Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MnO<sub>2</sub> - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기본 조성에 입성장 억제 및 안정화에 효과가 있는 것으로 알려진 SiO<sub>2</sub>를 0.1~0.5mol% 변화시켜 이때 나타나는 전기적 특성 및 과전에 의한 열화특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

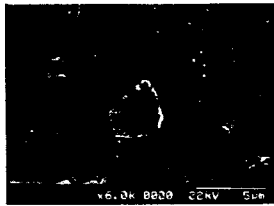
1. 미세구조에서 입자크기는 4-5 $\mu$ m로 나타났으며 스피넬상은 입자 및 3경입계, 4경입계에 골고루 존재하며 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 새로운 2차상들이 입자 및 입계부근에 조금씩 증가하였다.
2. 전압-전류 특성에서 비직선 계수( $\alpha$ )는 기존 조성시 약50에서 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 약60으로 상승하였으며 누설전류도 20( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)에서 약5( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)로 감소하였으며 저전계 영역에서는 누설전류의 온도 의존성이 높은 것을 알 수 있었다.
3. 고전계 영역에서의 정극성 및 부극성의 뇌충격 전류(8/20 $\mu$ s, 1.3kA)에 의한 소자양단의 제한전압 특성을 비교한 결과 SiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 제한전압의 변화는 뚜렷하지 않으나 정극성 및 부극성에 대한 전압-전류특성의 대칭성을 나타내었다.
4. 과전전압  $E_{1mA} \times 0.6$ , 온도 115°C에서 350시간 열화 시험 결과 0.1mol% SiO<sub>2</sub> 첨가시 낮은 누설전류 및 전력손실을 나타내었으며 SiO<sub>2</sub>가 0.3mol% 이상 첨가시 높은 온도의존성으로 열화가 빠른 특성을 나타내었다.

### Reference

1. M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics" Jpn. appl. phys., Vol. 10, No. 6, June, pp 736-746(1971)
2. J. H. Han and D.Y. Kim, "Microstructure and Electrical Characteristics of the ZnO Varistor," Met. & Mater. Vol. 5, No. 2, pp. 164-172, (1992)
3. T.K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, pp. 1817-1840 (1990)
4. 심용보, 김정부 "송전선용 ZnO 피뢰기의 개발동향과 그 효과," KIEE, Vol. 45, No. 9, pp. 29-35, (1996)
5. B. Steele, "Electronic Ceramics," Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-27, (1991)
6. N. Wakiya and K. Mukae, "A Trend of Research and Development on ZnO Varistor," Fuji Elec. Corp., Jpn. Ceram. Vol. 32, No. 5, pp. 393-396 (1997)
7. K. Eda, "Zinc Oxide Varistors," IEEE Electrical Ins. Mag., Vol. 5, No. 6, pp. 28-41, (1989)
8. Lionel M. Levinson and Herbert R. Philipp GE. Co. "Zinc oxide varistors - A Review Ceramic Bulletin Vol. 65, No. 4, pp. 639-646(1986)
9. 堀 睦 生, 向江 和 郎, 中 島 昌 俊, "タンク形 避雷器の 新 シ リ ー ス" の 開 発 富 士 時 報 Vol. 70, No. 9, pp. 498-501 (1997)



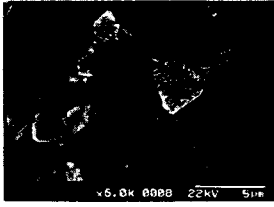
(a) None-SiO<sub>2</sub>



(b) 0.1mol%-SiO<sub>2</sub>



(c) 0.3mol%-SiO<sub>2</sub>



(d) 0.5mol%-SiO<sub>2</sub>

그림 1 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 미세구조

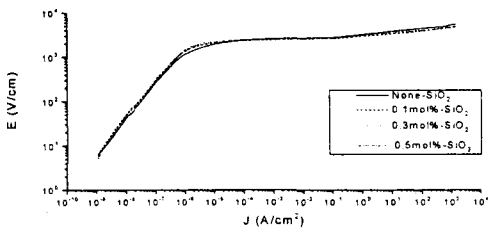
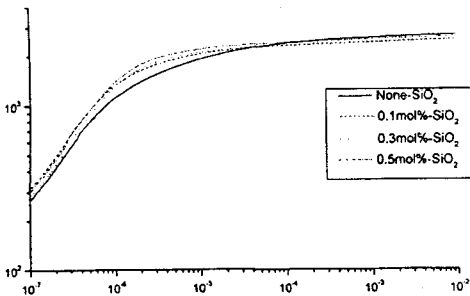
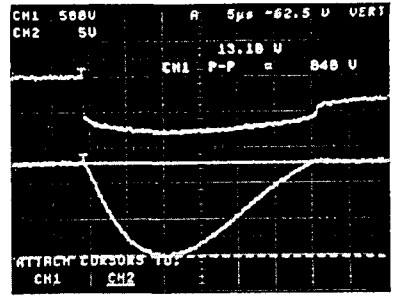
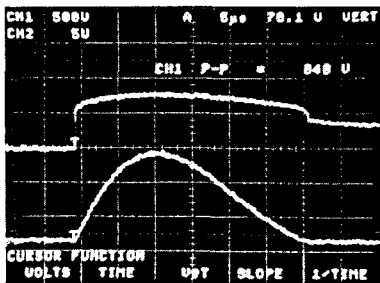


그림 2. SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전압-전류 특성



(a) 정극성, 제한전압 : 840 V  
방전전류 : 1.31kA



(b) 부극성 제한전압 : 840 V  
방전전류 : 1.31kA

그림 3 뇌충격전류에 의한 전압-전류

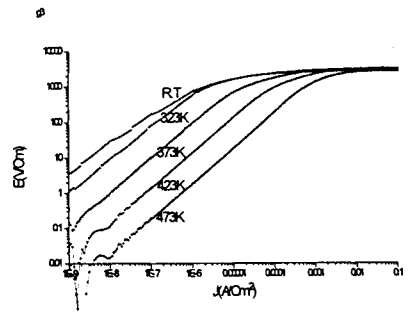


그림 4 온도에 따른 전압-전류특성

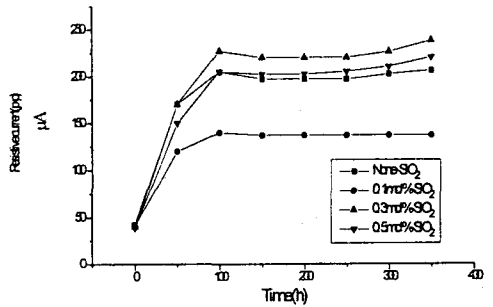


그림 5 열화시험중 누설전류-시간 특성