

분위기 소결공정에 의한 ZnO 바리스터의 열화기구 연구

The Study of Degradation Mechanism as ZnO Varistor with The Ambient Sintering-Process

소순진*, 김영진**, 최운식***, 박춘배*

(Soon-Jin So, Young-Jin Kim, Woon-Shik Choi, Choon-Bae Park)

Abstract

The relationship between the DC degradation characteristics of the ZnO varistor and the ambient sintering-process is investigated in this study. ZnO varistors made of Matsuoka's composition were fabricated by standard ceramic techniques. The ambient sintering-process is performed at the extraordinary electrical-furnace which is equipped with the vacuum system. The Gas of sintering process was oxygen, nitrogen, argon, air respectively. The microstructure of ZnO varistors be made use of SEM equipment. The condition of DC degradation tests were conducted at 115 ± 2 °C for periods up to 13 h. Current-voltage analysis is used to determine nonlinear coefficients(α). Resistance-frequency and capacitance-frequency analysis are accomplished to the understanding of electrical properties as DC degradation test. From above analysis, it is found that the ZnO varistor sintered in oxygen atmosphere showed superior properties at the DC degradation test.

Key word(중요 용어) : Ambient sintering-process(분위기 소결공정), Degradation test(열화시험)

1. 서론

ZnO 바리스터는 ZnO에 미량의 Bi₂O₃ 와 다른 산화물을 첨가하여 구성된 다결정질 재료이다. ZnO 바리스터의 비선형적인 전기적 특성은 한 쌍의 back-to-back avalanche diode와 비슷하지만, 에너지 흡수용량이 매우 우수하다. 실제로 우수한 nonohmic 특성과 다른 바리스터 소자에 비해 뛰어난 써어지에 따른 준비능력(standing capability) 때문에, ZnO 바리스터는 전력용 피뢰기에서 신호 수준의 전자 회로 분야까지 광범위한 영역에서 이상

과전압으로부터 보호용 소자로 사용된다.

바리스터는 운전 중, 작은 누설전류를 발생시키는 연속적인 전기적 스트레스를 받는다. 시간이 흐름에 따라, 누설전류가 점차적으로 증가하게 되고, 이러한 이유로 해서 바리스터의 열화가 시작된다. 이러한 현상은 결국 소자의 열 폭주(thermal runaway)나 전체적인 파괴를 이끈다. 따라서 열화를 제어할 수 있는 인자를 이해하는 것은 실질적으로 매우 중요하다. 특히, 송전급 피뢰기의 경우 바리스터 소자는 매우 큰 연속적인 전기적 스트레스를 받게될 뿐만 아니라 송전선로의 고장 발생시 대규모 정전을 유발하기 때문에 열화에 따른 안정성 문제의 개선이 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.^{1), 2)}

본 연구에서는 ZnO 바리스터 소자들이 각각 질소, 산소, 아르곤, 공기 분위기에서 소결되어졌다. 이들 바리스터는 전류-전압(I-V) 특성 분석을 통해 비선형 계수(α)를 결정했고, DC 열화시험을 통해 얻은

* : 원광대학교 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2, Fax : 0653-850-6348
E-mail : pinetree@gaebiyok.wonkwang.ac.kr)

** : 전주공업고등학교 전기과

*** : 대불대학교 전기전자공학부

비열화계수로부터 각 시료의 열화특성을 상대적으로 비교했다. 그리고 각각의 분위기에서 소결된 시편의 밀도를 측정했으며, 미세구조분석을 하였다. DC열화시험에 따른 전기적 특성의 변화를 이해하기 위해 정전용량-주파수(C-F), 저항-주파수(R-F) 특성 분석을 하였다. 특히, 저항-주파수 특성 분석을 통해 등가회로에서 결정립의 저항을 알 수 있었다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제작

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터의 출발원료 (starting material) 조성은 Matsuoka의 조성비를 기준으로 표 1.과 같다. ZnO 바리스터의 제작은 일반적인 세라믹 제조방법을 사용했으며, 소결 조건 (sintered condition)은 각각 질소, 산소, 아르곤, 공기 분위기에서 1300 °C에서 holding time을 2시간으로 하였다. 소결체를 두께와 지름은 각각 1 mm와 12 mm로 연마했다. 전극 제작은 열증착기(thermal evaporator)를 이용했으며, 이때 조건은 진공조의 기압, 시료의 표면온도, 전극의 지름을 각각 4.5×10^{-5} Torr, 200 °C, 8 mm로 하였다.

표 1. ZnO 바리스터의 조성비[mol%]
Table 1. The compositions of ZnO varistor [mol%]

ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
96.7	0.5	1	0.5	0.5	0.5

2.2. 특성측정과 열화시험

분위기 소결에 따라 시료의 치밀함을 분석하기 위해 아르키메데스 방법을 통해 부피밀도를 측정했다. 시편의 상전이와 결정립의 크기 분석은 전자주사현미경(SEM)을 이용했다.

전류-전압 특성은 Keithley-Electrometer 6517를 이용하여 측정했다. 전류-전압 특성에서 비선형계수를 정의하기 위해 전류가 0.1 mA/cm²에서 1 mA/cm² 사이의 영역에서 식(1)을 따랐다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

식(2)에서 J₂와 J₁은 각각 1과 0.1 mA/cm²의 전류이고, E₂와 E₁은 전류가 J₂와 J₁일 때 각각 시료양단에 걸리는 전계이다.

DC 가속열화시험(accelerated degradation test)은 0.85 V_{1mA/cm²}의 전압과 115±2 °C의 온도에서 13

시간동안 시험했다. 비열화계수(degradation rate coefficient) K_T는 다음 식으로 정의된다.³⁾

$$I_L = I_{L0} + K_T t^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

I_L 은 t 시간에서의 시료의 누설 전류이고, I_{L0} 는 t=0의 시간에서 초기 누설 전류이다

열화에 따른 전기적인 분석을 위해 정전용량-주파수 특성과 저항-주파수 특성을 HP 4284A(20 Hz~1 MHz)와 HP 4285A(75 kHz~30 MHz)를 이용했다. 특히, 저항-주파수 특성 분석으로부터 바리스터 등가회로에서 결정립 저항을 정확하게 계산했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도측정

서로 다른 분위기에서 소결된 시편의 치밀함을 알아보기 위해 아르키메데스 방법을 이용해 부피밀도를 측정했다. 각각의 시료에 대한 밀도가 표 2.에 요약되었다. 부피밀도의 단위는 [g/cm³]이며, 각각의 시편에 대해 큰 변화를 보이지 않았다. 비록, 소결 분위기가 다를지라도, ZnO 바리스터의 밀도가 큰 차이를 보이지 않는 것은 조성과 소결온도 등이 시편의 부피밀도에 중요한 변수로 작용한다는 것을 알 수 있다.

표 2. 분위기 소결공정에 따른 부피밀도
Table 2. The bulk density as the ambient sintering- process

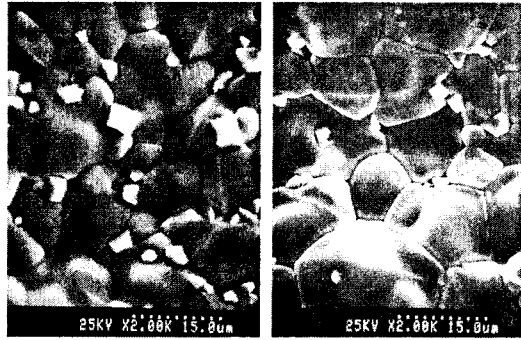
분위기	O ₂	Air	N ₂	Ar
부피밀도	5.545	5.538	5.533	5.547

3.2. 미세구조

그림 1.은 각각의 분위기에서 소결된 시편의 미세구조를 나타낸다. 각각의 시편의 평균 결정립이 크기는 약 15 μm로 거의 비슷한 크기를 가지고 있다. 하지만, 산소와 대기 중에서 소결된 시편에 비해 질소와 아르곤 분위기에서 소결된 시편에 대해 더 많은 스핀넬 상(spinel phase)을 포함하고 있다.

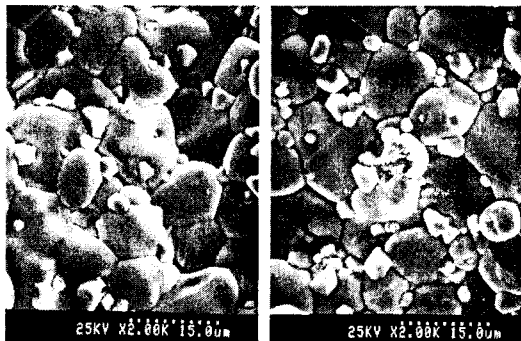
3.3. 비선형계수와 비열화계수

그림 2.는 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 각각 소결되어진 시료에 대한 전류-전압 특성을 나타낸다. 각각의 분위기 소결공정에 따른 시편의 전류-전압 특성은 큰 차이를 보이지 않았다. 식 (1)에 의해 비선형계수가 얻어졌으며, 이들 값이 표 3.에 정리되었다. 비선형계수는 48~53 정도의 높은 값을 나타내었고, 거의 비슷한 값을 나타내었다.



(a) O₂

(b) Air



(c) N₂

(d) Ar

그림 1. (a) 산소, (b) 공기, (c) 질소, (d) 아르곤 분위기에서 소결된 ZnO 바리스터의 미세 구조

Fig 1. Microstructures of ZnO varistors sintered in (a) oxygen, (b) air, (c) nitrogen, (d) argon atmosphere

각각의 분위기 소결공정에 의해 얻어진 시편에 DC 열화시험에 대한 시간에 따른 누설전류 특성이 그림 3에 나타나있다. 산소 분위기에서 소결한 시편의 열화특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 특히, 질소와 아르곤 분위기에서 소결한 시편은 공기 중에서 소결한 시편에 비해서도 더 낮은 열화 특성을 보였다. 그림 3.에서 각각 곡선은 최소자승법에

표 3. 시료의 비선형계수 (α) 와 비열화계수 (K_T)
Table 3. Nonlinear coefficients (α) and degradation rate coefficients (K_T)

분위기 가스	비선형계수 (α)	비열화계수 (K_T)
O ₂	50.12	8.53×10^{-4}
Air	48.73	9.70×10^{-4}
N ₂	52.02	2.53×10^{-3}
Ar	51.51	2.66×10^{-3}

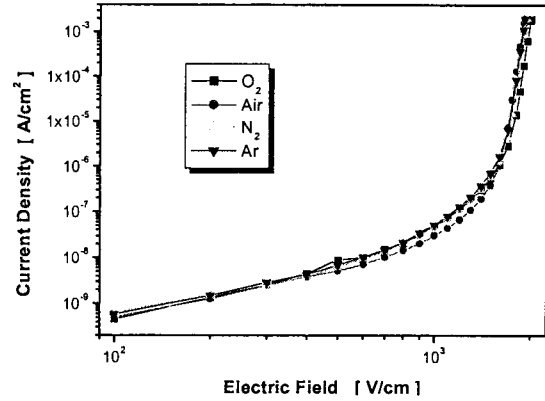


그림 3. 다른 분위기에서 소결되어진 시편의 E-J 특성
Fig 3. E-J characteristics of samples sintered in different atmospheres.

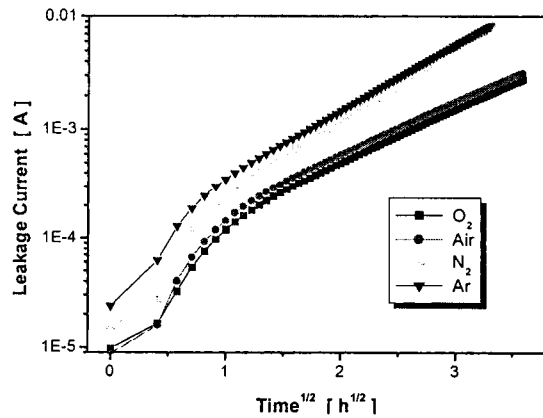


그림 4. 시편의 DC 열화시험에서 시간 함수에 따른 누설전류의 특성

Fig. 4. Leakage current as a function of time from DC degradation tests of samples

의해 보정되었고, 그때, 직선의 기울기로부터 비열화계수가 정의되었으며, 이 값을 표 3에 나타내었다.

3.4. 주파수에 따른 저항과 정전용량 분석

벌크형 ZnO 바리스터의 등가회로는 저항과 정전

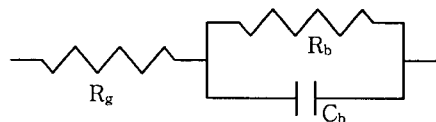


그림 5. ZnO 바리스터의 등가회로

Fig 5. Equivalent circuit for a ZnO varistor

용량의 직·병렬회로로서 그림 5와 같이 구성된다. 여기에서 R_g , R_b , C_b 는 각각 결정립 저항, 입계 저항, 입계 정전용량이다.⁴⁾

그림 6은 열화시험 전후의 저항-주파수 특성을 보여준다. 열화시험을 전후로 크게 두 가지로 나누어 지는데, 열처리 전의 경우가 낮은 주파수에서 포화 상태를 이룬다. 이렇게 포화되는 영역은 열화시험 후에 측정된 저항-주파수 특성의 포화 영역과 일정 주파수에서 서로 만난다. 따라서 그림 6.에서는 ZnO 바리스터의 등가회로에서 결정립 저항에 영향을 주는 주파수대를 판단할 수 있다. 등가회로에서 정확한 R_g 값을 구하기 위해 본 연구에서는 열화시험 후 저항이 시험 전과 같아지는 100 kHz 이상 주파수에 대응하는 저항들을 산술 평균법을 이용해 구했다. 이들 결정립 저항을 표 4.에 나타내었다.

그림 7. 또한 열화에 따른 각각의 시료들의 주파수에 따른 정전용량을 나타낸다. 이것 또한 일정 고주파 영역에서 열화시험 전후에 특성 곡선이 서로 만난다. 이것은 열화현상이 결정립에 의한 것이 아닌 입계에서의 전기적 특성의 변화에 따른 것을 나타낸다.

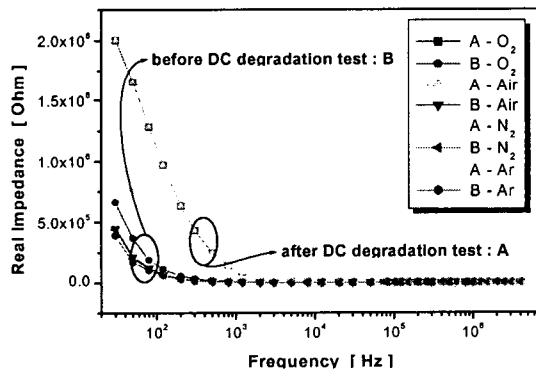


그림 6. 열화시험에 따른 ZnO 바리스터의 저항-주파수 특성

Fig 6. Real impedance-frequency characteristics of ZnO varistor as degradation test

표 4. 분위기 소결공정에 따른 입계저항의 변화
Table 4. Changes of Real impedances as the ambient sintering- process

분위기	O ₂	Air	N ₂	Ar
입계 저항	29.43	33.34	34.95	64.06

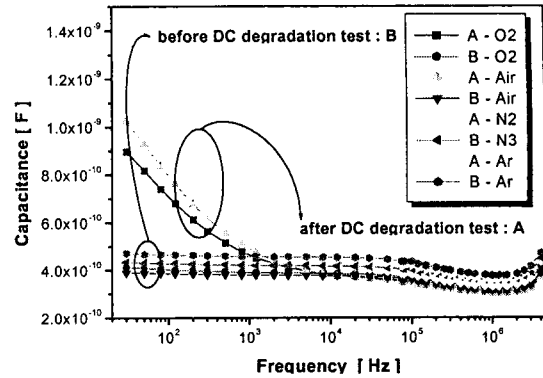


그림 7. 열화시험에 따른 ZnO 바리스터의 정전용량-주파수 특성

Fig 7. Capacitance-frequency characteristics of ZnO varistor as degradation test

4. 결론

본 연구는 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결되었고, 이 시편들은 부피밀도, 미세구조, 전기적 특성과 함께 열화특성 분석도 이루어졌다.

1. 밀도의 변화는 없었고 미세구조에서 결정립의 크기는 비슷했지만, 약간의 spinel상 차이를 보였다.
2. O₂ 분위기에서 소결되어진 시료의 비선형계수와 비열화계수가 공기 분위기에서 소결된 시료에 비해 우수한 특성을 보였다.
3. 주파수 특성 분석을 통해 열화의 주된 요인은 입계의 전기적 특성의 변화에 따른 것이며, 결정립은 열화에 큰 영향을 주지 못한다.
4. O₂ 분위기에서 소결된 시료의 비선형계수의 향상은 결정립 저항의 감소에 의한 것으로 사료된다.
5. O₂ 분위기에서 소결된 시편 열화 특성의 향상은 분위기 소결 과정에서 약간의 상 변화와 산소 분압의 증가에 따라 Schottky barrier 형성시키는 침입형 아연 이온의 감소에 따른 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 원광대학교 창업지원센터 ECD와 공동 연구하였으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- 1) S. N. Bai, T. Y Tseng, J. Am. Ceram. Soc. 78 2685 (1995)
- 2) J. Fan, P. Feer, J. Mater. Sci. 28, 1391 (1993)
- 3) Tapan K. Gupta. J. Am. Ceram. Soc. 73 [7] 1817 (1990)
- 4) S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhoes, E. Longo, J. A. Varela, J. Mater. Sci. Mater. Elect. 3 133 (1992)