

ZnO 바리스터의 등가회로 분석을 통한 DC 열화특성의 향상과 진단

소순진, 김덕규, 김영진*, 소병문**, 박춘배
원광대학교 전자재료공학과, *전주공업고등학교 전기과, **익산대학 전기과

The Improvement and Diagnosis of DC Degradation Properties with The Equivalent-Circuit Analysis of ZnO Varistors

Soon-Jin So, Deok-Kyu Kim, Young-Jin Kim*, Byung-Moon So**, Choon-Bae Park
Wonkwang University, *Chon-Ju Engineering high School, **Ik-San College

Abstract - In this paper, DC degradation of ZnO varistor sintered in the atmospheres of nitrogen and oxygen was investigated. The content of SiO₂ containing 0.0, 0.2, 0.5 mol% respectively was added for the improvement of degradation property. ZnO varistor was fabricated in the special electrical furnace which had the vacuum system. The temperature and the voltage for the DC degradation test were 115±2 °C, 0.85 V_{1mA/cm²}. The time conditions for this test were 0, 2, 4, 8 hours and Current-voltage analysis is used to determine nonlinear coefficients(α). Frequency analysis are accomplished for the understanding of electrical properties as DC degradation test. In this experiment, We concluded that nonlinear coefficient decreased as the amount of SiO₂ addition increased, but degradation rate coefficient increased as the amount of SiO₂ addition increased. Also, degradation test with the analysis of equivalent circuit showed that the degradation phenomenon of ZnO varistor wasn't linearity

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO와 미량의 산화 첨가물인 Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO₂, Cr₂O₃, NiO 등으로 구성된 세라믹 소결체이다. ZnO 바리스터의 비선형적 특성은 한 쌍의 back-to-back avalanche diode와 비슷하지만, 에너지 흡수용량이 매우 우수하다. 실제로, 우수한 비선형 특성과 다른 바리스터 소자에 비해 높은 써어지 용량을 가지고 있기 때문에, ZnO 바리스터는 신호 수준의 전자 회로 분야에서 전력용 피뢰기 소자에 이르기까지 광범위한 영역에서 이상과전압에 대한 보호용 소자로 사용된다. 특히, 산업의 고도화와 함께 고품질의 전력이 요구되면서 피뢰기의 역할이 날로 증가되어가고 있다.¹⁾

ZnO 바리스터는 운전 중에 작은 누설전류를 발생시키는 연속적인 스트레스를 받게된다. 시간이 흐를수록 누설전류의 양은 증가하게 되고, 이러한 이유로 해서 ZnO 바리스터의 열화가 시작된다. 이러한 바리스터의 열화현상은 열 폭주(thermal runaway)나 전체적인 파괴를 이끈다. 이렇게 발생되는 피뢰기의 고장은 선로 및 기기의 고장뿐만 아니라 애관 폭발에 의한 인명피해도 내포되어 있으며, 송전선로에서의 고장 발생시 대규모 정전사고로 이어질 가능성이 크기 때문에, 바리스터의 열화특성 및 고장원인을 규명하여 향후 고장방지에 활용할 필요가 있다.^{2), 3)}

따라서, 본 연구에서는 열화특성을 자세하게 분석하기 위해 열화특성이 나쁜 것으로 알려진 질소 분위기에서 소결된 ZnO 바리스터의 시간에 따른 전기적 특성을 분

석하였고, 열화특성 향상에 대한 실험으로 SiO₂ 첨가량에 따른 산소 분위기에서 소결된 ZnO 바리스터의 DC 열화특성을 분석하였다. DC 열화시험은 바리스터 전압(1 mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압)의 85% 전압을 115±2 °C에서 시간에 따라 이루어졌다. 본 연구에서는 열화특성 분석을 위해 주파수에 따른 임피던스를 분석하였으며, 이것을 바탕으로 ZnO 바리스터의 등가회로에서 DC 스트레스에 따라 결정립, 입계에서의 열화특성을 평가하였다. 이러한 분석을 통해 산소분위기에서 SiO₂의 첨가량이 증가할 수로 열화특성은 향상되지만, 비선형성이 낮아지는 경향을 보였으며, 열화 특성의 시간의존성은 선형적이지 않다는 것을 밝혔다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 사용된 시편의 조성은 ZnO는 97-X, Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃는 각각 0.5, Sb₂O₃는 1 그리고 SiO₂가 X= 0.0, 0.2, 0.5 mol%으로 하여 일반적인 세라믹 공정과정으로 제조하였다. 그리고 소결은 모든 시료를 산소 분위기에서 소결하였으며, X=0.0으로 한 조성의 시료를 질소 분위기에서 같은 온도조건으로 소결하였다. 소결 온도는 1300 °C에서 2 시간동안 이루어졌으며, 소결체를 두께와 지름이 각각 1, 11.5 mm로 하였다. 전극제작은 열증착기를 이용하였으며, 전극재료를 구리를 사용하였고 증착 조건은 표면온도를 180 °C, 기압을 3.0×10⁻⁵Torr로 하였다.

DC 열화시험 동안 누설전류의 특성은 KEITHLEY 6517 Electrometer를 이용하였고, 전류-전압 특성은 R8340 Ultra High Resistance Meter를 사용하였다. SiO₂ 첨가량에 따른 DC 열화시험은 115±2 °C에서 12 시간동안 바리스터전압의 85%의 전압으로 이루어졌다. 그리고 질소 분위기에서 소결된 SiO₂의 조성인 X=0.0인 한 개의 시편을 가지고 각각 0, 2, 4, 8 시간동안 열화시킨 후, HP 4192A와 HP 4284A를 이용하여 주파수 특성을 측정하였다. 또한 SiO₂ 첨가량에 따른 소결체의 상 분석을 위해 X-선 회절분석이 이루어졌다.

2.2 실험결과 및 고찰

2.2.1 상 분석

그림-1은 SiO₂의 첨가량을 각각 0.0, 0.2, 0.5 mol%으로 하고 산소 분위기에서 소결된 시료의 X- 회절 분석을 보여주고 있다. 이들 XRD 패턴을 보면 일반적인 ZnO 바리스터의 피크를 가지는 것을 볼 수 있으며, SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 (101) 우선 배향에서 (100) 우선 배향을 변화하고 있다. 이러한 현상은 Si 원자가 Zn 원자에 비해 원자반경이 작아 두 원자가 치환되면서 우선 배향이 (100)으로 변화 가는 것으로 사료된다. 따라서 SiO₂의 양이 0.5 mol% 이상이 되면 더욱 (100) 우선 배향이 될 것이며 이에 대한 더 많은

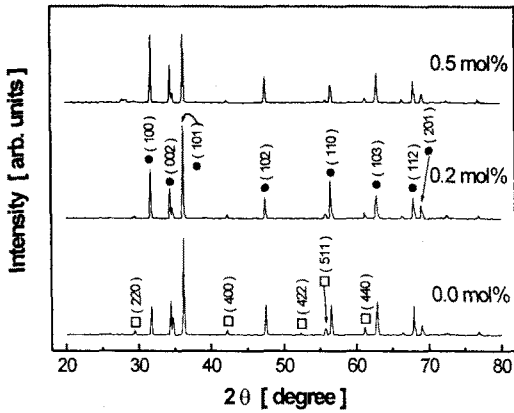


그림 1. SiO₂ 첨가량에 따른 XRD 패턴
Fig. 1. XRD pattern with the content of SiO₂
[●:ZnO, □:Spinel]

연구가 필요하다고 본다.

2.2.2 비선형계수와 비열화계수

그림-2는 산소 분위기에서 소결된 시료로 SiO₂ 첨가량에 따른 시료의 전류-전압 특성을 보여주고 있다. SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 전압이 증가하게 되고, 비선형계수가 작아지는 것을 알 수 있다. 여기에서 비선형계수를 정의하는 범위는 0.1에서 1 mA/cm²으로 하였다.¹⁾ 표-1에서 바리스터 전압과 비선형계수를 요약하였다. 또한 그림-3는 DC 열화시험에 따른 누설전류를 측정 한 것이다. 이 그래프의 기울기를 구함으로 해서 비열화계수를 구할 수 있다.⁴⁾ 그림-3에서 보는 바와 같이 SiO₂ 첨가량이 증가할 수록 누설전

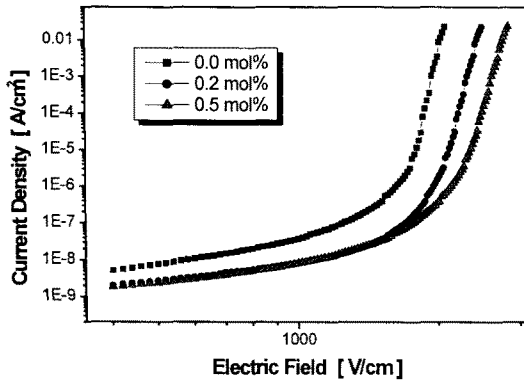


그림 2. SiO₂ 첨가량에 따른 시료의 E-J 특성
Fig. 2. The E-J characteristics of samples with the content of SiO₂

표 1. SiO₂ 첨가에 따른 바리스터 전압, 비선형계수, 비열화계수

Table 1. Varistor voltage, nonlinear coefficient, degradation rate coefficient.

| SiO ₂ [mol%] | 바리스터 전압 | 비선형계수 | 비열화계수 |
|-------------------------|---------|-------|--------------------------|
| 0.0 | 194 V | 57.6 | 3.10 × 10 ⁻⁹ |
| 0.2 | 232 V | 52.3 | 1.08 × 10 ⁻⁹ |
| 0.5 | 262 V | 48.0 | 5.56 × 10 ⁻¹⁰ |

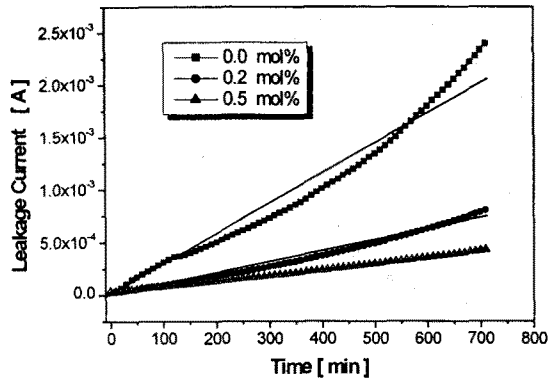


그림 3. 시료들의 DC 열화시험에서 시간함수에 따른 누설전류 특성
Fig. 3 Leakage current as the function of time from DC degradation test of samples

류가 감소하는 것을 알 수 있으며, 표-1에 비열화계수가 정리되었다.

이와 같은 전기적 특성의 변화는 SiO₂ 첨가에 따른 (100) 우선 배향에 따른 것으로 사료된다.

2.2.3 등가회로 분석을 통한 열화진단

벌크형 ZnO 바리스터의 등가회로는 저항과 정전용량의 직·병렬회로로서 그림-4와 같이 구성된다. 여기에서 R_g, R_b, C_b는 각각 결정립 저항, 입계 저항, 입계 정전용량이다.⁵⁾

본 연구에서는 열화에 따른 민감한 전기적 특성의 변화를 연구하기 위해 인위적으로 열화특성이 좋지 않은 시편을 만들어야 한다. 따라서 SiO₂ 첨가량을 0.0 mol%로 하였으며, 질소 분위기에서 시편을 소결하였다. DC 열화시험 중, 0, 2, 4, 8 시간에 각각 전기적 특성을 분석하였다. 그림-6은 주파수에 따른 실수부의 임피던스를 나타냈다. 저주파영역에서 열화시험을 하지 않은 시편과 시험을 거친 2, 4, 8, 시료로 나누어져있

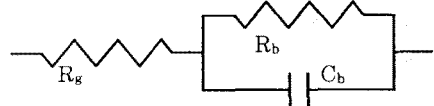


그림 4. ZnO 바리스터의 등가회로
Fig 4. Equivalent circuit for a ZnO varistor

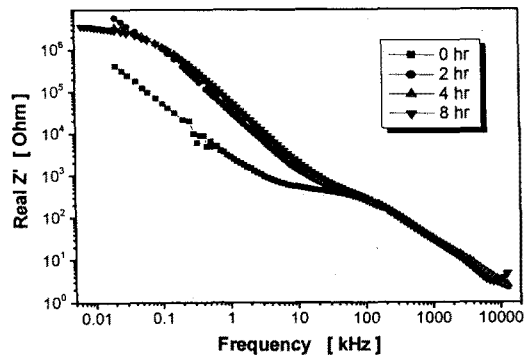


그림 5. DC 열화시험의 시간에 따른 R-F 특성
Fig. 5. R-F characteristics with the time of DC degradation test

3. 결 론

으며, 열화시험을 거친 시료에 대해서도 약간의 차이를 보이고 있다. 하지만 특정 고주파 부분에서는 이들 모든 그래프가 일치하는데 이것은 열화의 대부분이 결정립과는 무관하고 입계에 관여되는 것을 보여준다. 이 그래프에서 결정립 저항이 약 2.8 Ω의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이 저항은 열화와 관계없이 일정하다.

그림-6은 열화특성이 입계에 어떠한 영향을 주며, 전체적인 전기적 특성의 변화를 주는 지에 대해 알아보기 위한 실수부와 허수부의 임피던스 그래프이다. 이 그림에서도 알 수 있듯이 열화시험을 거치지 않고 측정된 측정값은 본 연구실에서 사용하는 장비의 측정 범위를 벗어나 측정할 수 없었다. 열화시험이 진행됨에 따라 입계 저항이 감소하게 되었으며, 이 감소되는 정도는 결국 ZnO 바리스터의 열화현상의 정도를 평가할 수 있는 지표로 사용될 수 있다. 이들의 감소 정도를 확인해 보면, 열화시험을 거치지 않은 시편에 비해 2 시간 열화된 시편에서 매우 큰 입계 저항의 변화가 있음을 알 수 있다. 하지만 열화시험의 시간이 증가할수록 입계 저항의 감소가 작아짐을 볼 수 있다. 결국, ZnO 바리스터의 열화현상은 시간의 흐름에 따라 초기에 크게 변화하지만, 열화 속도는 점차 감소하게 되는 시간에 대한 선형적인 열화가 아닌, 지수 함수적인 감소를 나타내는 것으로 사료된다. 그림-6에서 반원에 대한 규격화(fitting) 작업을 통해 입계 저항을 구할 수 있다. 2 시간 동안 열화된 시편의 입계 저항이 대략 7.5~8 MΩ 정도의 값을 갖으며, 4 시간으로 증가하게 되면 4.5~5 MΩ으로 감소한다. 그리고 8 시간으로 증가하게 되면 거의 4MΩ이하의 값을 갖는다. 즉, 열화현상이 일어나면 입계 저항이 비선형적으로 작아지는 것을 볼 수 있다. 이들 열화시험 시간에 따른 결정립 저항, 입계 저항이 표-2에서 정리되어 있다.

본 연구에서는 ZnO 바리스터의 열화특성의 향상을 위해 SiO₂ 첨가에 따른 실험을 했으며, 열화현상을 진단하기 위해 시간에 따른 DC 열화시험을 행했으며, 등가회로를 도입하여 ZnO 바리스터의 열화현상에 대해 정량적으로 평가하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

- (1) SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 비선형 특성은 저해되고 열화특성을 향상된다.
- (2) SiO₂ 첨가량에 따른 이러한 전기적 특성의 변화는 Si 원자가 ZnO 바리스터의 결정성에 영향을 주는 것으로 사료되며, 이것은 XRD 패턴에서 (100) 우선 배향으로 변해 가는 것으로 알 수 있다.
- (3) ZnO 바리스터의 열화현상은 시간의 따라 선형적이지 않으며, 열화가 진행됨에 따라 입계의 저항에 감소를 보인다. 이러한 입계 저항의 감소는 ZnO 바리스터의 열화를 평가하는 지표로 사용할 수 있다.
- (4) 열화현상에 따라 입계 저항은 감소를 보인 반면, 결정립의 저항은 변하지 않고 일정한 값을 가진 것으로 보아 ZnO 바리스터의 열화현상은 결정립에는 큰 영향을 가지지 않는 것으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

- [1] Davie R. Clarke, "Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 82, 3, 485~502, 1999
- [2] J. L. Huang, K. B. Li, "The effect of heat treatment on B₂O₃-cotained ZnO varistor", J. Mater. Res., 9, 4, 1524~1532, 1994
- [3] H.Q. Shao, X. H Gao, Z. C. Cao, "Effect of Annealing on Phase Structure and Degradation of a Zinc Oxide Varistor with Si-additive", J. Eur. Ceram. Soc. 17, 55~59, 1997
- [4] Tapan K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor", J. Am. Ceram. Soc., 73, 7, 1817~1840, 1990
- [5] S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhoes, E. Longo, "Effect of Cr₂O₃ th electrical properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region", J. Mater. Sci. Mater. Elect., 3, 133~141, 1992

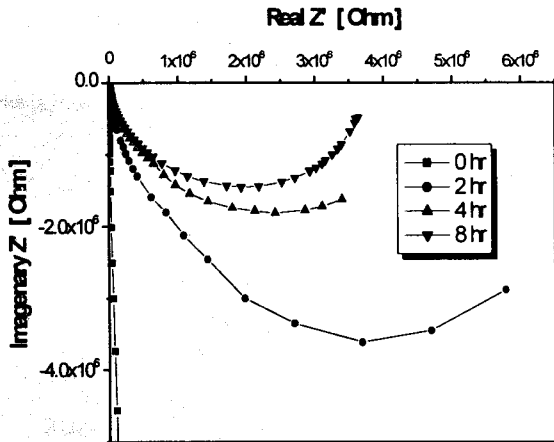


그림 6. DC 열화시험의 시간에 따른 Z'-Z'' 특성
Fig. 6. Z'-Z'' characteristics with the time of DC degradation Test

표 2. 주파수 분석으로부터 얻어진 결정립 저항과 입계 저항

Table 2. grain resistance and grain boundary resistance obtained from Frequency analysis

| 시간 | 0 hr | 2 hr | 4 hr | 8 hr |
|--------|-------|-------|---------|--------|
| 결정립 저항 | 2.5 Ω | 2.7 Ω | 2.7 Ω | 3.0 Ω |
| 입계 저항 | " | ≈8 MΩ | ≈4.7 MΩ | ≈3.8MΩ |