

## 바리스터의 전기적 특성

### The Electrical Characteristics of Varistor.

홍경진,<sup>1)</sup> 장동환,<sup>2)</sup> 조재철<sup>3)</sup>

(Hong Kyung-Jin, Jang Dong-Hwan, Cho Jae-Cheol)

#### Abstract

The Breakdown electric field of ZnO semiconductor devices in voltage-current characteristics was increased by increasing of additive materials. The specimen that has not additive materials was not formed spinel structure. The critical voltage that has not spinel structure was 235[V]. When the additive materials has 0.5 and 2[mol%], the Breakdown electric field was 840 and 758[V] in each additive materials. The Breakdown electric field of varistors as a factor of voltage and current was increased by addition of oxide antimony. The varistors that has oxide antimony was linearly increased in low electric field.

**Key Words** : breakdown electric field (항복전계), varistors(바리스터), spinel structure(스피넬 구조)

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 반도체 특성을 갖는 ZnO 입자를 포함하는 다 결정 소자이다. 입자와 입자사이의 경계 부분인 입계는 전기전도 특성에 관여하며, 전압-전류 특성에서 회로보호용 소자로 높은 비직선 계수를 나타낸다. (1,2)

바리스터의 입계의 특성은 ZnO의 입자와 2차상의

경계가 첨가제의 적은 량으로 소결이 진행되는 동안에 형성된다. 이러한 비직선 특성을 얻기 위하여 산화물 첨가제가 이용된다. 바리스터 입자의 경계면은 전기전도 현상에 관여하며 각각의 입계에서 항복전압은 입계의 2차상에 의존한다. ZnO 피뢰기 소자의 전기적인 특성은 미세구조에 의해 전기적 특성이 영향을 받기 때문에 ZnO 세라믹의 소결특성에 따른 미세 구조 및 미세 구조 특성에 영향을 주는 각종 첨가제의 역할에 대한 연구도 필요하다. 회로의 서어지 및 이상전압을 보호하는 ZnO 소자는 이성분계 및 삼성분계의 구조를 갖는 형태로 연구가 진행되고 있다.(3,4) 산화물 세라믹의 경우 입계는 이온 결합으로부터 공유결합 및 다양한 화학적 결합을 하고 있으므로 입계의 구조와 기능을 고찰하는 경우 중요한 요소는 계면준위이다. 그러므로 비직선 특성을 바리스터의 전압과 관계가 있다.

바리스터 전압은 입계층수에 비례하기 때문에 소

1) 광주대학교 컴퓨터전자통신공학부

(광주광역시 진월동 광주대학교,

E-mail : tronichkj@kwangju.ac.kr)

2) 전남대학교 전기공학과

(광주광역시 용봉동 전남대학교)

3) 초당대학교 전자공학과

(전라남도 무안군 초당대학교)

결하는 경우 입자의 크기를 변화시켜 바리스터 전압을 결정한다. 침전단이 1[ $\mu\text{m}$ ]의 텅스텐 전극을 이용하여 광학 현미경으로 Cu-Au의 미세 영역을 고찰하여 입계의 전기적 특성이 연구되었다. 바리스터의 특성은 입자 한 개의 항복 전압이 약 3.4[V]으로 보고하였다.(5,6,7)

본 연구에서는 바리스터 소자의 첨가제량을 몰비[mol%] 조절하여 소결 하였으며, 첨가제량에 따른 미세 구조를 변화시키면서 바리스터의 전기적 특성을 고찰하였다. 전기적 특성은 전압-전류의 관계로 측정하였다.

## 2. 실험 및 방법

ZnO 바리스터는 순도가 99[%] 이상의 분말을 이용하여  $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 기본 구조로 하고 ZnO와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 몰비를 변화시키면서 제작하였다.

소결된 ZnO 바리스터는 내부에 존재하는 기공과 표면의 입자의 크기를 고찰하기 위하여 XRD를 분석하였다. SEM에 의한 ZnO 바리스터의 표면을 분석하기 위하여 ZnO 바리스터는 1/1000[HClO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O]의 HClO<sub>4</sub> 수용액으로 60[sec] 동안 화학적 에칭을 하였다. SEM 사진을 이용하여 ZnO 바리스터의 결정입자와 입계 영역에서  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 스피넬 구조의 분포 정도를 관찰하였다. ZnO 바리스터의 평균 결정입자의 크기는 다음과 같이 선형교차기법으로 구하였다.

$$d = 1.56 \times \frac{L}{MN}$$

여기서, L은 임의의 직선길이, M은 SEM의 배율, N은 선에 의해서 관통된 입계의 수이다.

주파수 변화에 의해 ZnO 바리스터 내부의 분극이 변화하기 때문에 유전율이 달라지게 되어진다. LCR 미터(PM6306, Fluke, Netherlands)를 이용하여 주파수를 변화시키면서 정전용량 및 유전체손( $\tan \delta$ )를 측정하여 다음과 같이 유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} [F]$$

위 식에서 C,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$ , S, d는 각각 정전용량[F], 유전율( $8.854 \times 10^{-12}$ [F/m]), 비유전율, 전극의 면적[mm<sup>2</sup>], 시료의 두께[mm]이다.

ZnO 바리스터의 비직선 계수와 장벽전압 등을 측정하기 위하여 직류 전원공급기, 일렉트로메타/소오스 및 디지털멀티메타를 사용하여 전압-전류특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1의 XRD 분석에서  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 증가에 의해서 스피넬상 형성이 전체적으로 증가하였으며, 소결 온도와 소결 시간의 증가에 의존하여 스피넬 상이 미소하게 형성되었다. 스피넬 상은  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  첨가량 증가와 소결 온도 및 소결 시간의 변화에 의존하였다. 이와 같은 피크의 증가와 감소는 입자의 크기와 전기 전도 특성과 관계가 있을 것으로 생각된다.

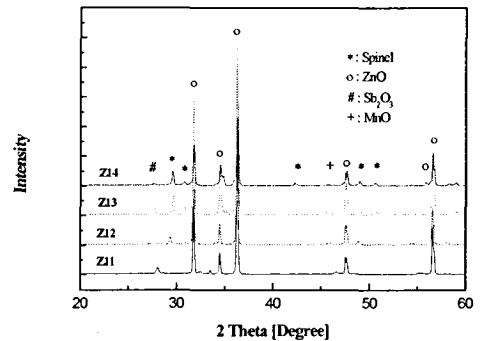
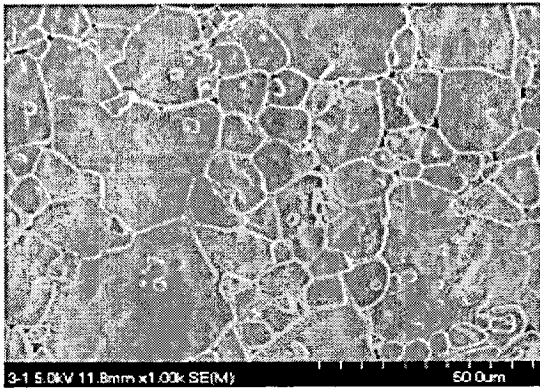


Fig. 1. The X-ray diffraction of ZnO varistors.

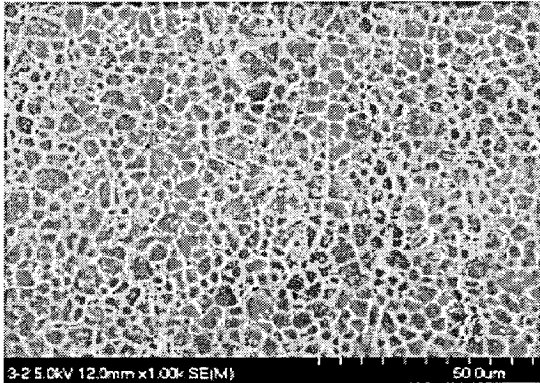
그림 2는 1250[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 1시간동안 소결한 시료 표면의 주사 전자현미경 사진이다.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은 Z1에서는 스피넬 구조가 형성되지 않아 입자의 크기가 20.5[ $\mu\text{m}$ ] 정도로 크게 성장하였다.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가할수록 입자의 주위에 스피넬 구조가 형성되어 ZnO의 입자의 성장을 억제하였다.

그림 3은 소결시간에 따른 시료의 입자크기이다.  $Sb_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 ZnO 평균 입자 크기는 스피넬 입자의 형성에 의해 입자의 성장이 억제되어 ZnO 입자의 평균크기는 감소하였다.

$Sb_2O_3$ 를 첨가하지 않는 Z11 바리스터는 입자의 크기가  $20.5[\mu m]$ 로써 저전압용 ZnO 바리스터로 사용이 가능하지만 고전압용으로는 사용이 불가능하다. 그러나,  $Sb_2O_3$ 가 증가됨에 따라 스피넬 입자의 형성에 의해 입자의 크기는 6.7, 4.8, 6.4 및  $3.2[\mu m]$  크기로  $Sb_2O_3$ 가 4[mol%]일 때 가장 작게 되어서 고전압용으로 사용이 가능하다.



(a) Z11



(B) Z12

Fig. 2. SEM photograph of ZnO varistors.

그림 4는  $1250[^\circ C]$ 에서 1시간 소결한 시료의 전압-전류 특성을 나타낸 그림이다.  $Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않은 시료에서는 스피넬 구조가 형성되지 못하여 입

계전압이  $235[V]$ 의 값을 나타내고,  $Sb_2O_3$ 의 양이 0.5 및 2[mol%]에서 각각 840과  $758[V]$ 로 임계전압이 높았다. 실온에서 측정된 전압-전류 특성곡선에서  $Sb_2O_3$  첨가에 의해 ZnO 바리스터의 임계전압은  $Sb_2O_3$ 를 첨가하지 않은 시편보다도 증가하였다.

바리스터의 임계충수는 임계전압을 입자 1개당 전압으로 나눈 값으로 다음 식과 같이 계산한다.

$$N_g = V_b / V_{gb}$$

여기서  $N_g$ ,  $V_b$ ,  $V_{gb}$ 는 각각 바리스터의 입계의 충수, 임계전압 그리고 입자 1개의 장벽전압이다.

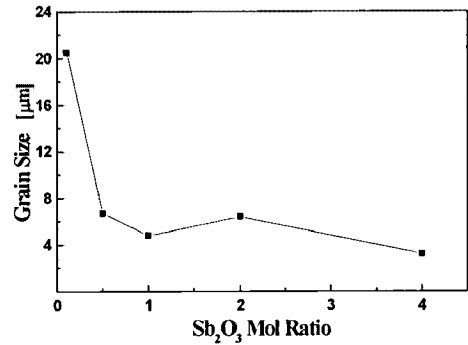


Fig. 3. The grain size of ZnO varistors according to sintering time and temperature.

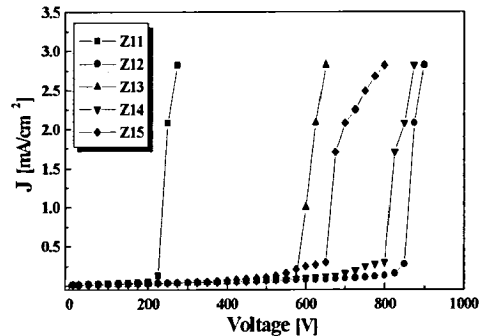


Fig. 4. The voltage-current characteristics on ZnO varistors

그림 5에서 1250[°C]에서 1시간 소결한 Z1계에서는  $Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않는 시료에서는 입자의 크기가 가장 크기 때문에 입계의 층수가 50이었다.  $Sb_2O_3$ 가 4[mol%]에서는 스피넬의 형성으로 입자의 성장이 억제되어 입계의 층수도 증가함을 알 수 있다.

그림 6은 ZnO 바리스터의 유전율은 25[°C]에서  $Sb_2O_3$ 의 첨가량과 소결 온도 및 유지 시간에 따른 주파수와 유전율 관계를 나타낸 것으로  $Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않는 시료에서는 주파수가 변화하는 경우 유전율이 크게 감소하였다.  $Sb_2O_3$ 가 첨가된 시료에서는 첨가량의 변화에 관계없이 유전율이 거의 일정하였다.

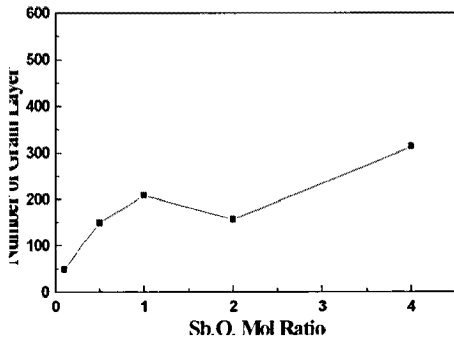


Fig. 5. The number of a grain layer on ZnO varistors according to sintering time.

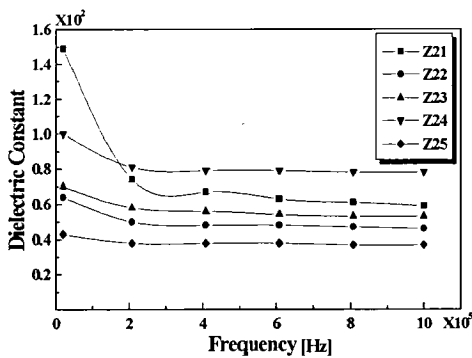


Fig. 6. Frequency dependence of dielectric constant on ZnO varistors.

$Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않는 시료에서는 입계면에 Bi-rich상과 스피넬 구조가 형성되지 않아 작은 주파수 변화에 유전율이 크게 감소하여 고전압에서는 서지 흡수능력이 저하된다.

#### 4. 결 론

바리스터 소자의 첨가제 량을 조절하여 첨가제 량에 따른 미세 구조를 변화시키면서 바리스터의 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 스피넬 상은  $Sb_2O_3$  첨가량 증가의 변화에 의존하였다.  $Sb_2O_3$ 를 첨가할수록 입자의 주위에 스피넬 구조가 형성되어 ZnO의 입자의 성장을 억제하였다. ZnO 평균 입자 크기는 스피넬 입자의 형성에 의해 입자의 성장이 억제되어 ZnO 입자의 평균크기는 감소하였다.

$Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않는 시료에서는 입자의 크기가 가장 크기 때문에 입계의 층수가 50이었다.  $Sb_2O_3$ 가 4[mol%]에서는 스피넬의 형성으로 입자의 성장이 억제되어 입계의 층수도 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

1. G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philip, "Theory of Conduction in ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 50[4] 2799-2812, 1979
2. M. Mizuno, M. Hayashi, and K. Mitani, "Thermal Stability and Life of the Gapless Surge Arrester," IEEE Tran. P.A.S., 100 [5] 2664-71, 1981.
3. Emtage, "Statistics and grain size in Zinc oxide varistors," J. Appl. Phys., 50(11), 6833, 1979.
4. M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. Iida, "Nonlinear Electrical Properties of Zinc Oxide Ceramics," Proceedings of 1st Conference on Solid State Devices, Tokyo, 1969, Suppl. J.

- Jpn. Soc. Appl. Phys., 39, 94-101, 1970
5. M. Mizuno, M. Hayashi, and K. Mitani, "Thermal Stability and Life of the Gapless Surge Arrester," IEEE Tran. P.A.S., 100 [5] 2664-71, 1981.
  6. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors," J. Appl. Phys., 46[3] 1332-41, 1975
  7. G. E. Pike and C. H. Seager, "The dc Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance," J. Appl. Phys., 50[5] 3414-22, 1979.