

ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성 및 제한전압 특성

박종아, 김명준, 유대훈, 남춘우
 동의대학교 전기공학과

Electrical and Clamping Voltage Characteristics of ZPCCY-Based Varistor Ceramics

Jong-Ah Park, Myung-Jun Kim, Dea-Hoon Yoo, Choon-Woo Nahm
 Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

Abstract - The microstructure, electrical, and clamping voltage characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics were investigated in the sintering time range of 1~3 h. Increasing sintering time promoted the densification, in which the average grain size and density are increased in the range of 11.4~16.0 μm and 5.34~5.54 g/cm³, respectively. The nonlinear exponent decreased in the range of 60~26 and the leakage current increased in the range of 1.3~10.7 μA with increase of sintering time. The clamping voltage ratio was less than 2 for ratio surge current of 10 A over sintering times.

1. 서 론

최근들어 전기·전자·정보통신 분야의 급속한 발달과 더불어 이러한 첨단기술로 만들어진 소자, 회로, 시스템을 안정적으로 사용할 수 있도록 하기위한 써지 보호용 소자에 대한 관심이 부각되고 있다. ZnO 바리스터는 현재 가장 효과적이며, 안정적으로 사용할 수 있는 보호용 소자로 알려져있다. ZnO 바리스터는 전압에 따라 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내는데, 바리스터 전압인 항복전압 이하에서는 유사절연체로, 이상에서는 유사도전체로 동작하는 반도체 세라믹스 수동소자이다. 통상 피보호 소자, 회로, 시스템의 전단에 병렬로 연결되어 써지로 지칭되는 과도이상전압·전류 침입시에 상규전압 초과분을 제한하여 접지로 방전시킴으로써 피보호체가 오손, 오동작, 파괴되는 것을 방지하는데 활용되고 있다. 특히 ZnO 바리스터는 입계를 중심으로 결정립쌍으로 이루어진 마이크로 바리스터가 단위체적만큼 3차원적으로 치밀하게 분포되어 있어 뛰어난 에너지 흡수성을 나타낸다. 따라서 써지 어레스터, 써지 업소버로 그 응용범위가 광범위하다. 상용화된 대부분의 ZnO 바리스터는 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터인데, 더욱 향상된 특성의 고품질 바리스터 개발을 위해 대체 첨가물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Bi₂O₃를 대체한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터가 그 대상이 되고 있다¹⁻⁸⁾.

본 논문에서는 우수한 전기적 특성 및 제한전압 특성을 나타내는 써지보호용 ZPCCY계 바리스터 세라믹스를 보고한다.

2. 실험

ZnO+Pr₆O₁₁+CoO+Cr₂O₃+Y₂O₃의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 칭량하였다. 칭량된 시료를 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 병에 넣어 24시간동안 불침하였다. 120℃에서 12시간동안 건조한 후, 750℃에서 2시간동안 하소하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm되게 성형하여 승·하강율을 4℃/min로 하여 1350℃에서 1, 2, 3시간 동안 각각 소결하였다. 소결된 시편을 래핑/폴리싱 머신(PM5, Logitech)으로 경면가공한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 예칭한 후,

SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식, $d=1.56C_{eff}/MN_{eff}$ (C_{eff} 는 테스트 길이의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 길이와의 유효교차수)로 결정되었다⁹⁾. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho=W_0/(W-W_0)$ (ρ_0 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다. 전기적 특성 측정을 위하여 소결된 시편을 1.4 mm되게 연마한 후, Ag 전극을 실스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포하여 600℃에서 10분간 열처리하였다.

ZnO 바리스터 세라믹스의 *V-I* 특성은 고전압/전류측정기(Keithley 237)를 사용하여 전류 2.5 mA까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 1 mA에서, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA} 에서 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha=1/(\log V_2-\log V_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 V_1 과 V_2 는 0.1 mA와 1 mA에 대응되는 전압이다. 유전특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)를 사용하여 1 V_{rms} 소신호로 100 Hz~2 MHz 범위에서 측정되었다. 제한전압 특성은 써지 발생장치(태양엔지니어링)를 사용하여 8/20 μs의 파형을 갖는 5~300 A의 써지전류에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. 소결시간이 1~3시간으로 증가함에 따라 ZnO 결정립의 크기는 커졌고, 기공의 감소로 치밀성이 증가하였는데, 표 1에 나타낸 바와 같이 평균 결정립 크기(*d*)는 11.4~16.0 μm의 범위로 증가하였으며, 밀도(ρ)도 5.34~5.54 g/cm³의 범위로 증가하였다.

그림 2는 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 전압-전류(*V-I*) 특성을 나타낸 것이다. 외부에서 인가된 전압의 대부분은 입계영역의 공핍층에 인가되는데, 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기가 증가하여 입계수가 감소하였으므로 바리스터 전압(V_{1mA})은 279~179 V의 범위로 감소하였다. 그림에서는 직관적으로 비직선 지수의 변화를 확인할 수 없었으나, 비직선지수는 소결시간이 증가함에 따라 60~26의 범위로 감소하였고, 누설전류(I_L)는 1.3~10.7 μA의 범위로 증가하였다. 따라서 소결시간의 증가는 바리스터 세라믹스의 미세구조적인 치밀성은 증가시키는 반면 비직선성은 저하시킬을 알 수 있다. 자세한 *V-I* 특성 파라미터를 표 1에 요약하여 나타내었다.

그림 3은 소결시간별 8/20 μs의 파형을 갖는 300 A의 써지전류 인가시 제한전압 특성을 나타낸 것으로 써지전류에 의한 전형적인 제한전압 파형을 나타내었다. 소결시간에 따라 제한전압이 감소하는 것은 바리스터 전압이 감소하는 것에 기인하는 결과이다.

그림 4에 동일한 파형의 써지전류를 5~300 A 범위로 인가하여 나타낸 제한전압으로 계산된 바리스터 세라믹

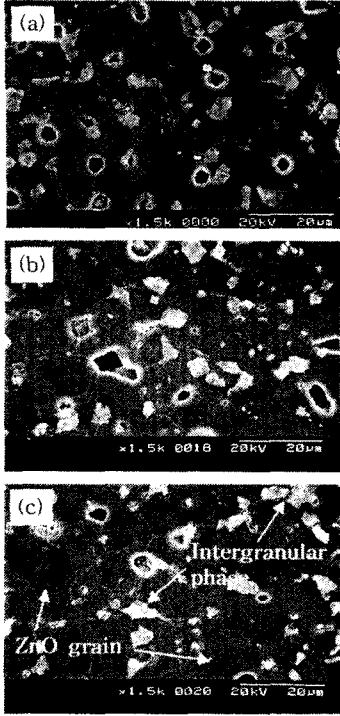


그림 1. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 미세구조; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.
Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h.

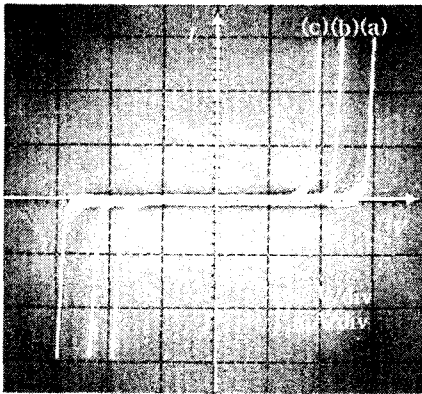


그림 2. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 V-I 특성; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.
Fig. 2. V-I characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h.

스의 제한전압비를 나타내었다. 제한전압비는 써지전류에 의해 바리스터 세라믹스의 양단에서 측정되는 제한전압과 바리스터 전압의 비인 식 $K=V_c/V_{ImA}$ 로부터 결정된다. 이상적인 바리스터 세라믹스의 제한전압비는 1이며, 응용가능한 바리스터 세라믹스는 통상 정격써지전류에서 2 이하이면 양호한 것으로 볼 수 있다. 본 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 시편직경에 대한 정격써지전류는 10 A이며, 표 2에 나타난 바와 같이 제한전압비는 1, 2, 3 시

표 1. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 V-I 특성 파라미터

Table 1. Microstructural and V-I characteristic parameters of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times

Sintering time	d (μm)	ρ (g/cm^3)	V_{ImA} (V)	α	I_c (μA)
1 h	11.4	5.34	279	60	1.3
2 h	13.9	5.41	221	44	2.3
3 h	16.0	5.54	179	26	10.7

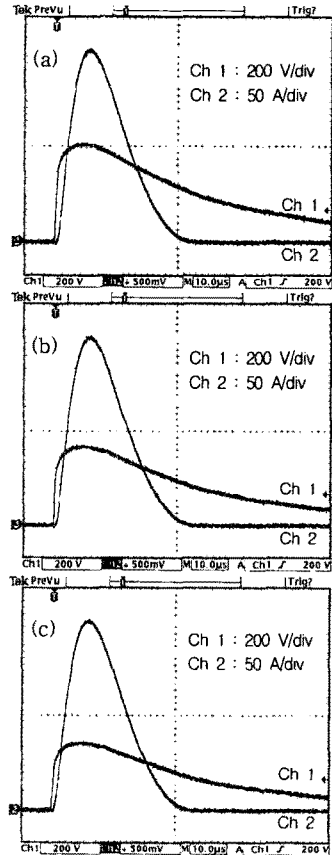


그림 3. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 제한전압 특성; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.
Fig. 3. Clamping voltage characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h.

간에서 각각 1.58, 1.63, 1.65 이었으며, 50 A에서도 모두 2이하를 나타냄으로서 ZPCCY계 바리스터 세라믹스가 우수한 제한전압 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 더욱 높은 써지전류를 인가함에 따라 제한전압비는 1, 2, 3 시간에서 각각 1.50~2.18, 1.56~2.27, 1.59~2.37의 범위로 증가하였다. 특히 가장 높은 비직선성수를 보였던 1시간 소결된 바리스터 세라믹스의 제한전압비가 전체 써지전류 범위에서 가장 낮게 나타났으며, 2, 3시간 소결된 바리스터 세라믹스는 1시간 보다 제한전압비가 높게 분포하여 상대적으로 저하된 써지 특성을 나타내었다. 100 A 이상의 써지전류에 대한 자세한 제한전압 특성 파라미터를 표 2에 요약하여 나타내었다.

감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원을 받았습니다.

[참고 문헌]

- [1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors A Review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. pp. 639-646. 1986.
- [2] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7 pp. 1817-1840. 1990.
- [3] A. B. Alles and L. Burdick, "The Effect of Liquid Phase Sintering on the Properties of Pr_6O_{11} Based ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 70, No. 11 pp. 6883-6890.
- [4] Y. S. Lee, K. S. Liao, and T. Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, pp. 2379-2384. 1996.
- [5] 남춘우, 김향숙, "ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성," 전기전자재료학회논문지, Vol. 15, No. 8 pp. 664-670, 2002.
- [6] 남춘우, 김향숙, "ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 전기적, 유전적 특성," 전기전자재료학회논문지, Vol. 15, No. 11 pp. 946-952, 2002.
- [7] C.-W. Nahm, "Microstructure and Electrical Properties of Y_2O_3 Doped ZnO- Pr_6O_{11} Based Varistor", Mater. Lett., Vol. 57, No. 7, pp. 1317-1321, 2003.
- [8] C. W. Nahm and B. C. Shin, "Highly Stable Electrical Properties ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 Based Varistor Ceramics", Mater. Lett., Vol. 57, No. 7, pp. 1322-1326, 2003.
- [8] C.-W. Nahm, J. A. Park, and M.-J. Kim, "Microstructure and Electrical Properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Dy_2O_3 Based Varistor Ceramics", Mater. Sic., Vol. 39, pp. 307-309, 2004.
- [9] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, pp. 109-111. 1972.

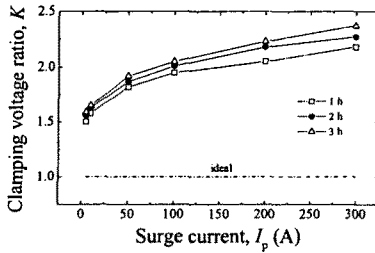


그림 4. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 써지전류와 제한전압비.

Fig. 4. Surge current and clamping voltage ratio of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times.

표 2. 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 제한전압 특성 파라미터

Table 2. Clamping voltage characteristic parameters of ZPCCY-based varistor ceramics sintered for different times

Sintering time	I_p (A)	V_c (V)	K
1 h	5	418	1.50
	10	442	1.58
	50	508	1.82
	100	544	1.95
	200	572	2.05
	300	608	2.18
2 h	5	344	1.56
	10	360	1.63
	50	412	1.87
	100	444	2.01
	200	480	2.18
	300	500	2.27
3 h	5	284	1.59
	10	296	1.65
	50	344	1.92
	100	368	2.05
	200	400	2.23
	300	424	2.37

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 (ZPCCY)계 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 미세구조, 전기적 특성 및 제한전압 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 확인하였다.

1. 바리스터 전압은 소결시간이 증가함에 따라 감소하였다.
2. 소결시간이 증가함에 따라 비직선지수는 60~26의 범위로 감소하였고, 누설전류는 1.3~10.7 μA 의 범위로 증가하였다.
3. 전체 바리스터 세라믹스는 정격써지전류에서 1.58~1.65 범위의 제한전압비로서 우수한 제한전압 특성을 나타내었다.
4. 제한전압비는 비직선지수와 반대되는 경향을 보였으며, 1시간 소결된 바리스터는 가장 우수한 비직선지수와 제한전압 특성을 나타내었다.