

ZPCCE계 바리스터의 썬지 스트레스에 대한 안정성

유대훈, 김명준, 박종아, 남춘우
 동의대학교 전기공학과

Stability against surge stress of ZPCCE-Based Varistors

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

Abstract - This paper reports the stability against surge of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃-based varistors sintered at different sintering temperatures. As sintering temperature increases, the varistor voltage decreased in the range of 412~266 V and the nonlinear exponent decreased in the range of 61~50. Meanwhile, the stability against surge with surge peak current of 100 A/cm²(8×20 μs) exhibited to be good on the whole.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 보통 회로에 병렬로 연결되어 상전압 인가시에는 미소 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하지만 과도이상전압 침입시에는 매우 높은 도전성으로 스윗칭되어 높은 전류를 대지로 방전시키고, 다시 정상상태로 회복되는 썬지 스윗칭 소자이다. 이와 같이 ZnO 바리스터의 높은 비직선성과 에너지 흡수성 때문에 각종 썬지로부터 전자기기의 반도체 소자나, 회로 시스템을 보호하는 썬지 흡수기, 전력설비를 보호하는 피뢰기에 광범위하게 응용되고 있다^{1,2)}. 최근에는 성능 및 안정성을 개선시키기 위해 기존의 Bi₂O₃ 대신 Pr₆O₁₁로 대체한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터가 활발히 연구되고 있다^{3,4)}. 하지만 바리스터의 응용측면에서 가장 중요하다고 할 수 있는 썬지 스트레스에 대한 특성과 안정성의 연구는 상용 Bi₂O₃계 바리스터에 대해 한정되어 있으며, Pr₆O₁₁계 바리스터는 미세구조 및 전기적 특성과 DC 스트레스에 대한 안정성 측면에서 주로 연구되어져 왔다^{5,6)}. 따라서 높은 썬지내량과 안정성을 갖는 고품질 바리스터를 개발하기 위해서는 썬지특성에 관한 여러 가지 실험과 연구가 다방면에서 이루어져야 한다.

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃계로 구성된 5성분의 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 썬지 스트레스에 대한 안정성을 조사하였다.

2. 실험 방법

순도가 99.9%인 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Er₂O₃ 로 구성되는 세라믹스 원료를 칭량한 후, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켜 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 100 MPa 압력하에서 성형한 후 1335, 1340, 1345℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.4 mm 두께로 lapping/polishing machine (PM5, Logitech)으로 경면가공하여 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm두께 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다. 미세구조는 SEM (S2400, Hitachi)으로 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형 교차기법⁷⁾에 의한 식, $d = 1.56C_{eff}/MN_{eff}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, *M*은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입체

와 test-line과의 유효교차수)로 결정하였다. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho = W\rho_0 / (W - W_0)(\rho_0$ 는 물의 밀도, *W*는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다. *V-I* 특성은 실온(298K)에서 Keithley 237을 사용하여 전류 2.5 mA까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 전류가 1 mA일 때의 전압으로, 누설전류(I_0)은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1 / (\log V_{1mA} - \log V_{0.1mA})$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 V_{1mA} , $V_{0.1mA}$ 는 각각 전류가 1 mA, 0.1 mA에 대응되는 전압이다. 썬지 스트레스에 대한 안정성 평가는 썬지 발생장치(태양에너지어링)를 이용하여 8×20 μs 파형을 갖는 썬지전류 100 A/cm²를 100, 300, 500, 700회 인가하여 전기적 특성과 유전손실을 측정하여 초기값과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 미세구조 사진으로부터 소결온도가 증가함에 따라 세라믹스의 ZnO 결정립은 점차 증가하며, 기공의 분포는 감소함을 알 수 있다. 표 1에서 나타낸 바와 같이 평균 결정립 크기(*d*)와 밀도(ρ)는 각각 8.5~12.6 μm, 5.30~5.42 g/cm³의 범위로 증가하였다.

그림 2는 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 *V-I* 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 증가에 따른 유효입계수의 감소로 바리스터 전압(V_{1mA})은 412~266 V 범위로 감소하였다. 비직선 지수(α)는 소결온도가 증가할수록 61~50의 범위로 감소하였으며, 모든 바리스터는 50 이상의 우수한 비직선 지수를 나타내었다. 누설전류(I_0)는 소결온도의 증가에 따라 1340℃를 기준으로 감소하였다가 증가하며, 0.3~0.7 μA의 범위에 존재하였다. 한편 1 kHz에서 측정된 유전손실 계수($\tan\delta$)는 소결온도의 증가에 따라 0.0439~0.0600의 범위로 증가하였으며, 비직선 지수가 가장 우수한 1335℃에서 가장 낮게 나타났다. 자세한 *V-I* 특성 파라미터를 요약하여 표 1에 나타내었다.

그림 3은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압 특성으로 8×20 μs 파형을 갖는 150 A/cm²의 썬지전류(I_0)에 대한 제한전압(V_c)을 나타낸 것이다. 동일한 썬지전류에 대해 소결온도가 증가함에 따라 제한전압이 감소하는 것은 바리스터 전압의 감소에 기인하는 결과이다. 상기의 썬지전류를 썬지 스트레스 전류로 사용하여, 본 ZPCCE계 바리스터의 시편직경에 대한 정격썬지전류인 10 A와 비교할 때 스트레스 조건이 가혹함을 알 수 있다. 바리스터가 썬지 침입시 보호능력을 나타내는 제한전압비 ($K = V_c / V_{1mA}$)는 표 2에 나타낸 바와 같이 2이하로서 우수한 것으로 나타났다.

그림 4는 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 썬

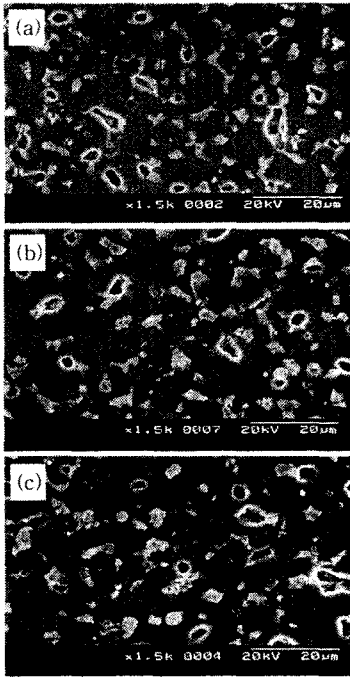


그림 1. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 SEM 사진; (a) 1335°C, (b) 1340°C, (c) 1345°C.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCE-based varistors with sintering temperature; (a) 1335°C, (b) 1340°C, and (c) 1345°C.

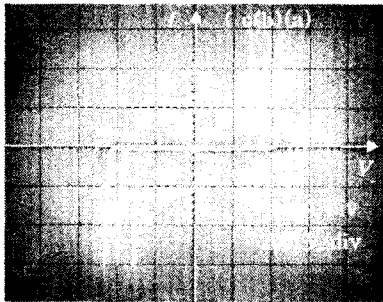


그림 2. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 V-I 특성; (a) 1335°C, (b) 1340°C, (c) 1345°C.

Fig. 2. V-I characteristics of ZPCCE based varistors with sintering temperature; (a) 1335°C, (b) 1340°C, and (c) 1345°C.

표 1. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성 파라미터

Table 1. Microstructure and electrical characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with sintering temperature

Sintering temp.	d (μm)	ρ (g/cm ³)	V_{1mA} (V)	α	I_h (μA)	$\tan\delta$
1335°C	8.5	5.30	412	61	0.4	0.0439
1340°C	9.7	5.40	344	56	0.3	0.0533
1345°C	12.6	5.42	266	50	0.7	0.0600

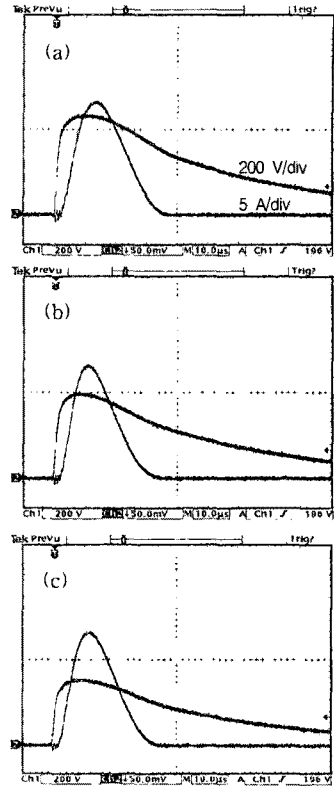


그림 3. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압 특성; (a) 1335°C, (b) 1340°C, (c) 1345°C.

Fig. 3. Clamping voltage characteristics of ZPCCE-based varistors with sintering temperature; (a) 1335°C, (b) 1340°C, and (c) 1345°C.

지 스트레스 전·후의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 바리스터 전압의 변화는, 1345°C에서 소결된 바리스터는 거의 변화가 없었으나 나머지 바리스터는 미미하나 증가하는 것으로 나타났다. 비직선 지수의 변화는 1340°C에서 소결된 바리스터가 상대적으로 안정성이 높은 것으로 나타났다. 누설전류는 1340°C에서 소결된 바리스터는 거의 변화가 없었으나, 나머지 바리스터는 썬지 스트레스에 따라 미미하나 오하려 감소하는 것으로 나타났다. 유전손실계수는 1340°C에서 소결된 바리스터는 썬지 스트레스에 따라 감소하였으나 나머지 바리스터는 증가하였으며, 1345°C에서 소결된 바리스터가 가장 큰 변화를 나타내었다. 전체적으로 특성변화의 정도가 미미한 것으로 나타났다. 기 보고된^[5] DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성은 1340, 1345°C에서 소결된 바리스터가 1335°C에서 소결된 바리스터보다 분명히 높은 안정성을 나타내었으며, 1340°C 소결된 바리스터가 상대적으로 다소 안정성이 높았다. 이렇게 볼 때 미약하지만 썬지 저항력은 1340°C에서 소결된 바리스터가 높은 것으로 판단된다.

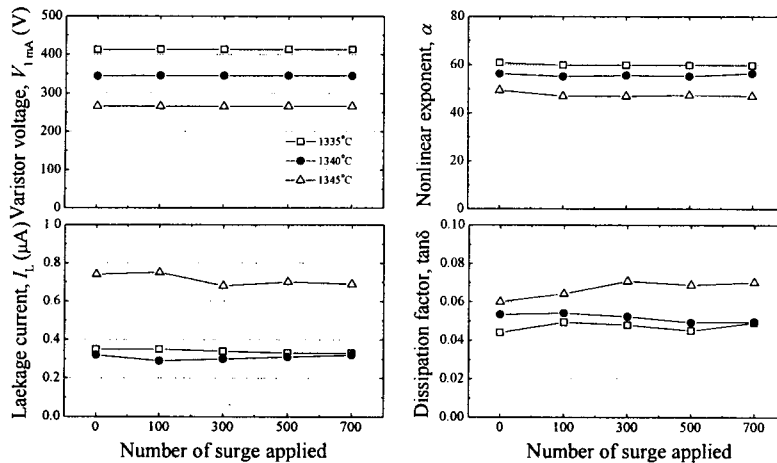


그림 4. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 써지 스트레스전·후의 전기적 특성 파라미터 변화.

Fig. 4. Variation of electrical characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with sintering temperature before and after surge stress.

표 2. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 써지 스트레스전·후의 전기적 특성 파라미터 변화

Table 2. Variation of electrical characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with sintering temperature before and after surge stress.

Sintering temp.	No. of Surge stress	K	V_{1mA} (V)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
1335°C	initial	-	412.0	0	60.85	0	0.35	0	0.0439	0
	500	1.69	412.8	0.19	59.77	-1.77	0.33	-5.71	0.0449	2.28
	700	1.69	412.8	0.19	59.77	-1.77	0.33	-5.71	0.0491	11.85
1340°C	initial	-	344.0	0	56.24	0	0.32	0	0.0533	0
	500	1.72	345.0	0.29	55.18	-1.88	0.31	-3.13	0.0492	-7.69
	700	1.72	345.8	0.23	56.37	0.23	0.32	0	0.0496	-6.94
1345°C	initial	-	266.1	0	49.48	0	0.74	0	0.0600	0
	500	1.74	266.0	-0.04	47.45	-4.10	0.70	-5.41	0.0687	14.50
	700	1.74	266.0	-0.04	47.07	-4.87	0.69	-6.76	0.0701	16.83

3. 결 론

[참 고 문 헌]

ZPCCE계 바리스터의 써지 스트레스에 따른 안정성 조사하여 아래와 같은 결과를 확인하였다.

1. 바리스터 전압 및 비직선 지수는 소결온도가 증가함에 따라 써지 스트레스에 따른 바리스터 전압의 변화는 1345°C에서는 유지, 1335, 1340°C에서는 약간 증가하는 것으로 나타났다.
2. 1340°C에서 소결된 바리스터의 비직선 지수는 써지 스트레스에 대한 안정성이 가장 우수한 것으로 나타났다.
3. 누설전류는 써지 스트레스가 증가할수록 1340°C에서는 유지, 1335, 1345°C에서는 약간 감소하는 것으로 나타났다.
4. 1340°C에서 소결된 바리스터는 DC 스트레스에 대한 안정성과 더불어 써지 스트레스에 대한 안정성에서도 상대적으로 우위의 특성을 나타내었다.

감사의 글

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

- [1] 뉴-케라스시-리즈 編集委員會, "半導體 세라 믹스とその應用," 學獻社, pp. 149 ~161, 1990.
- [2] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器의 特性と 評價試驗法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide," Ceram. Bull., Vol. 66, pp. 1329-1331, 1987.
- [4] A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxides Based Zinc Oxides Varistors," J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 2098-2102, 1993.
- [5] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of sintering temperature on electrical properties, and Stability of Pr_6O_{11} Based ZnO varistors," J. Mater. Sci., Vol. 13, pp. 111-120, 2002.
- [6] C. W. Nahm and J.-S. Ryu, "Influence of sintering temperature on varistor characteristics of ZPCCE based ceramics," Mater. Lett., Vol. 53, pp. 110-116, 2002.
- [7] 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.