

## ZnO Varistor의 신뢰성 향상

조현무, 이성갑  
서남대학교 전기전자공학부

### Improvement of Reliance on Zinc oxide

Hyun-moo Cho, Sung-gap Lee  
Dep. of Electrical Electronic Engineering Seonam Univ.

#### Abstract

ZnO varistor ceramics which were fabricated with variation of added of 0.5~1.0mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintered at 1150°C. In the specimen added 0.7mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sintered density was 6.03g/cm<sup>3</sup> and electrical peoperties were superior to any other components. The nonlinear coefficient  $\alpha$  was 83, and clamping voltage ratio was 1.35. But, endurance surge current in the specimen added 0.5mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was 7000A/cm<sup>2</sup>, and deviation of varistor voltage was  $\Delta$ -3.23%. As P.C.T and T.C.T environment test were succeed in all specimens, and deviation of varistor voltage in the specimen added 0.6mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was  $\Delta$ -0.81%. All specimens showed a good leakage current property in the High Temperature Continuous Load Test for 1000hr, at 85°C, and variation rate of the varistor voltage was  $\Delta$ -2%.

**Key Words** :  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nonlinear coefficient, environment test, High Temperature Load test

### 1. 서론

Voltage Variable Resistor의 약어인 varistor는 전압의 인가에 따라 저항이 비선형적으로 변하는 전기전자 device의 총칭이다. 이중, ZnO varistor는 빠른 응답성, 높은 서지 내량, 다양한 사용 전압범 위등 많은 장점을 가지고 있어, 최근까지 폭넓은 연구가 이루어져 오고 있다.[1-3]. 한편, 현대의 산업사회는 반도체 IC를 이용하여 점점 소형, 고성능 화가 진행되고 있는데, 이들 반도체 IC는 정전기, 과전압등에 취약한 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 varistor를 이용한 과전압 보호회로를 위한 연구가 진행되고 있다. 이에 따라 최근, 서지내량이 큰 대용량 바리스터가 개발되어, 피뢰기, 전원장치, 철로 신호장치, 각종 relay, 수도 타설시 낙뢰 보호용 등으로 그 이용이 증대되고 있으므로, 고성능, 고신뢰성을 가지는 varistor의

개발이 시급하다. 많은 연구자료는 저전류 영역에서의 varistor의 전기적 특성, 각종 첨가물을 첨가하여 특성 개선에 관한 보고서이며, 부하시험을 제외하고는 내환경시험, 내열성시험등의 신뢰성에 관한 연구는 아직 미흡하다. 국제 시험규격[4,5]에서는 각종 전자 device의 내환경시험, 내부하시험, 내열성 시험등이 명시되어 있으며, 비록, 소정의 전기적 특성은 만족하더라도, 신뢰성 시험을 거치지 않으면, 품질을 보증하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량을 변화시켜 varistor의 전기적 특성 및 신뢰성 향상에 관한 연구를 하였다.

### 2. 실험

ZnO varistor를 제조하기 위한 출발원료는 1급 시약을 이용하였다. 조성식은 Table. 1과 같이 구분하여 평량하였고, 분산매는 증류수를 이용하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24h 혼합·분쇄하였다. 그후, Spray-Dryer에서 열풍 온도

220℃, 배풍온도 100℃, atomizer speed 9000RPM의 조건으로 구형의 granule로 조립하였다. 제조된 granule을 12Φ 원통형 금형에 1.2g씩 넣고, 800kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150℃에서 소결하였다. 소결된 시편을 아르키메데스법으로 소결밀도를 측정하였고, 8.5Φ의 스크린으로 전극을 도포하고, 600℃에서 15분간 열처리하여 음성접촉이 되도록 하였다. 또, soldering하여 리드와이어를 전극 표면에 부착시키고, Epoxy 분말로 코팅하여 외부와 절연시켰다. 제조된 샘플은 Keithley 237로 전류밀도를 변화시켜 varistor 전압과 0.82%의 varistor 전압을 인가하여 누설전류를 측정하였으며, 비직선계수를 구하였다. 고전류 영역에서는 Keytek社 Surge Generator로 8/20μs의 전류 파형을 인가하여 제한 전압비의 측정과 서지 전류 충격실험을 진행하였다. 신뢰성 시험은 열충격시험 (Temperature Shock Test) 및 가압시험 (Pressure Cooking Test)를 진행하였다. 또 고온연속부하시험에서 1000시간동안 고온에서 부하를 인가하여 열화 특성을 조사하였다.

Table 1. Formation ratio of ZnO varistors.

구분	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	97.6	0.5	0.5	1.0	0.2	0.1	0.1
2	97.5	0.5	0.6	1.0	0.2	0.1	0.1
3	97.4	0.5	0.7	1.0	0.2	0.1	0.1
4	97.3	0.5	0.8	1.0	0.2	0.1	0.1
5	97.2	0.5	0.9	1.0	0.2	0.1	0.1
6	97.1	0.5	1.0	1.0	0.2	0.1	0.1

### 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 소결 밀도를 나타낸 것이다. 0.7mol% 첨가되었을 때, 가장 높은 6.03g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도를 나타내었고, 그 이상 첨가할 경우, 다시 감소하는 특성을 나타내었다.

Fig. 2는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 varistor 전압 및 단위두께당 바리스터 전압을 나타낸 것이다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 0.7mol%가 첨가되었을 때, 가장 낮은 varistor 전압을 나타내었으며, 그 이상 첨가되면 다시 증가하였다. 이는 0.7mol%의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 첨가되

면, 소결밀도가 증가하여 평균 grain size가 증가하여 varistor 전압이 낮아지게 되며, 그 이상 첨가되면 소결밀도가 감소되어 grain size의 크기를 감소시키기 때문으로 사료된다.

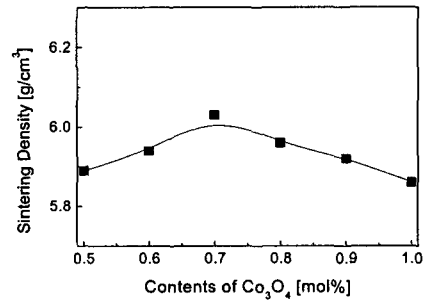


Fig. 1. Sintering Density with variation of ZnO varistors on added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

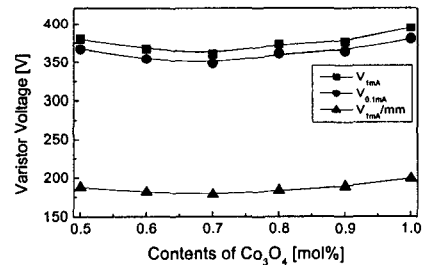


Fig. 2. Varistor voltage with variation of ZnO varistors on added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

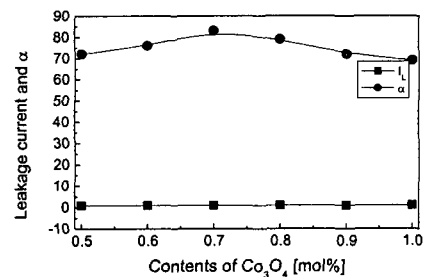


Fig. 3. I<sub>L</sub> and α with variation of ZnO varistors on added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Fig. 3는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량에 따른 누설전류와 비직선

계수  $\alpha$ 를 나타낸 것이다. 비직선 계수는 0.7mol%가 첨가된 샘플이 가장 우수한 83의 값을 나타내었으며, 누설전류는 1 $\mu$ A 미만의 특성을 나타내었다. Varistor의 누설전류에 영향을 미치는 요인은 크게 나누면 조성에 의한 것과 소성 후, 600 $^{\circ}$ C 부근에서의 냉각 속도, soldering 후 잔류 flux에 의해 좌우되며, 급격한 냉각속도는  $\alpha$ 를 저하시키는데 매우 큰 영향을 미치므로, 소성 후, 냉각시 냉각속도를 주의해야 한다.

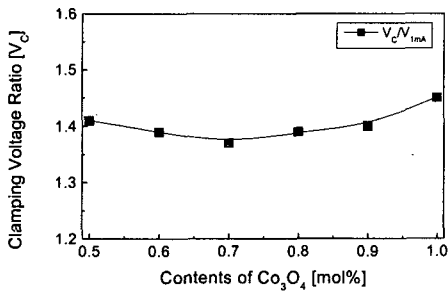


Fig. 4. Clamping Voltage Ratio with variation of ZnO varistor of added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Fig. 4는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량에 따른 제한 전압비를 나타낸 것이다. 0.7mol% 첨가된 샘플에서 가장 낮은 1.35의 우수한 특성을 나타내었으며, 그 이상 첨가되면 다시 증가하였다. 제한 전압비는 일정 전류를 varistor에 흘렸을 때, varistor에 양단에 걸리는 전압으로, 실질적인 회로 보호 level을 나타내는 factor이며, 비율이 낮을수록 우수한 회로 보호 level을 나타낸다.

Fig. 5는 8/20 $\mu$ s의 파형을 가지는 서지 전류를 인가한 후, varistor 전압 변화율을 나타낸 것이다. 변화율이 낮을수록 우수한 서지 내량을 가지게 되며, 장수명, 서지에 대한 고신뢰성을 나타낸다. 서지내량 시험결과 0.5mol%의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 첨가된 샘플이  $\Delta$ -3.23%의 varistor 전압 변화율을 나타내 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 0.8mol% 첨가된 시편에서  $\Delta$ -6.83%의 최대 변화율을 나타내다가 그 이상 첨가되면 다시 감소하였다.

Table. 2는 제조된 샘플의 가압시험 결과이다. 시험은 121 $^{\circ}$ C, 2atm, 100% RH 상태에서 10, 24, 48, 96 시간 방치 후 V<sub>1mA</sub>(V) 변화율(%) 측정하였으며, 기준 시간은 12hr이며, 이때, varistor 전압 변

화율은  $\pm$ 5% 이내여야 한다. 0.6mol% 첨가된 샘플이 가장 낮은  $\Delta$ -0.53%의 변화율을 나타내었으며, 그 이상 첨가된 경우에는 변화율이 증가하였다.

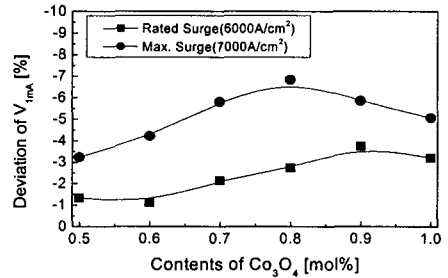


Fig. 5. Deviation of varistor voltage with surge current of ZnO varistos.

Table 2. P.C.T with variation of ZnO varistor on added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

첨가량	시간					$\Delta V_{1mA}$
	초기	5 hr	12hr	24hr	48hr	
0.5	380	380	379	377	377	-1.085
0.6	367	367	366	366	365	-0.53
0.7	360	360	360	359	358	-0.55
0.8	373	373	372	371	370	-0.81
0.9	376	376	375	374	372	-1.06
1.0	394	394	393	393	392	-1.01

Table 3. T.C.T with variation of ZnO varistor on added amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

첨가량	Cycle					
	5	10	20	50	100	
0.5	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack
0.6	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack
0.7	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack
0.8	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack
0.9	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack
1.0	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	no crack

Table. 3는 열충격 시험 결과이다. 시험은 -40 $^{\circ}$ C

/30min → 상온/15min → 125°C/30min → 상온/15min을 1cycle로 하여 100 cycle까지 진행하였다. 기준 cycle은 5cycle이며, 특히 열충격시험이 진행되는 동안 외장재의 crack, 또는 변형이 없어야 하며, 시험 후, 전압 변화율은 ±5% 이내여야 한다. Epoxy coating시, 충분한 경화시간, 적절한 도장재의 선택으로 시험 진행도중 crack과 외장재의 변형은 발생하지 않았다. 모든 샘플은 시험 후, 전압변화율은 Δ-1.3% 이내의 우수한 특성을 나타내었다.

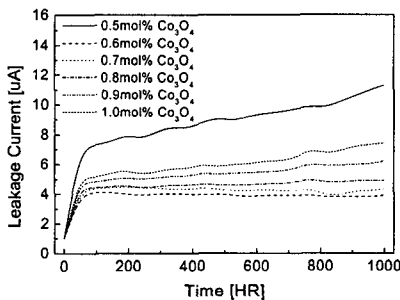


Fig. 6. High Temperature Load Test result with variation of ZnO varistors on added amount of  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Fig. 6은 고온연속부하시험에 따른 시간 경과별 누설전류의 변화를 측정된 결과이다. 시험은 85°C에서 varistor 전압의 0.82% DC 전압을 인가하여 1000hr동안 진행하며, 시험 후, varistor 전압의 변화율은 ±10% 이내여야 한다. 0.6mol%가 첨가된 샘플이 고온연속부하시험시 가장 우수한 누설전류 특성을 나타내었고, 시험 후, 변화율은 모든 샘플에서 Δ-2.0% 이내의 우수한 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

신뢰성을 향상시키기 위하여  $\text{Co}_3\text{O}_4$  첨가량 변화 실험을 통하여 소결밀도의 측정, 전기적 특성 및 신뢰성 시험을 진행하였다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 0.7mol% 첨가된 샘플의 소결밀도는 6.03g/cm<sup>3</sup>로 가장 높았으며, 비직선 계수  $\alpha$ 는 83, 제한전압비 1.35의 가장 우수한 특성을 나타내었다. 서지 전류 충격 시험결과 0.5mol% 첨가된 샘플이 가장 우수한 Δ-3.23%의 변화율을 나타내었다. 신뢰성 시험으로 열충격시험

및 가압시험을 진행한 결과, 모든 샘플에서 우수한 특성을 나타내었으나 0.6mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가된 샘플이 가장 우수하였으며, 또한, 고온부하시험 결과, 가장 우수한 누설전류특성 및 -0.4%의 전압변화율을 나타내었다.

본 연구에서 제조한 varistor의 서지 내량은 0.5mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가된 조성이 가장 우수하였지만 신뢰성이 낮았고, 전기적 특성 측면으로는 0.7mol%가 첨가되었을 때 가장 우수하지만, 신뢰성 측면, 경제적 측면에서는 고가의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량을 줄일 수 있는 0.6mol%를 선택하여 제조원가를 줄이고, 고성능, 고신뢰성의 varistor를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- [2] J. J. Lee, K. O'Brien and M. S. Cooper, "Second-breakdown characteristics of metal-oxide varistors," J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 3, p. 1252, 1977.
- [3] K. Sato, Y. Takada, H. Maekawa, M. Otokake and S. Tominaga, "Electrical conduction of ZnO varistors under continuous dc stress," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, Co. 5, p. 909, 1980.
- [4] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と試験評價法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [5] IEC 60068, Part. No. 2, "Environmental Test," 1982.