

Nd₂O₃를 첨가한 ZnO Varistor의 전기적 특성

조현무, 이성갑

서남대학교 전기전자공학부

The Electrical Properties with variation of ZnO Varistors with added of Nd₂O₃

Hyun-moo Cho, Sung-gap Lee

Dep. of Electrical Electronic Engineering Seonam Univ.

Abstract

ZnO varistor ceramics were fabricated with variation of addition of Nd₂O₃ amount and the sintering temperature was 1150°C. The average grain sizes were showed decreased from 13.8 μm to 4.7 μm, and varistor voltages were increased from 398 V to 657 V by added amount of Nd₂O₃. Nonlinear coefficient α, of all were with increasing the amount of Nd₂O₃ more than 60, in case of added on 0.1mol% Nd₂O₃ was 87. And leakage current were less than 1μA with applied at 82% of varistor voltage. The clamping voltage ratio of the specimes added 0.1mol% Nd₂O₃ was 1.38 at applied 25A [8/20μs]. In the specimen added 0.1mol% Nd₂O₃, endurance of surge current and deviation of varistor voltage were 7000A/cm², Δ-2.08%, respectively.

Key Words : ZnO Varistor, Nd₂O₃, nonlinear coefficient, clamping voltage, surge current

1. 서 론

ZnO Varistor는 Voltage Variable Resistor의 약자로, 전압에 따라 저항값이 비선형적으로 변화하는 n형 반도체의 일종으로 비직선성을 유발시키는 Bi, Co, Sb, Mn등을 일정량 첨가시켜 제조한 것이다. 이러한 전압에 따른 비직선성 특성을 가지는 varistor는 회로를 과전압으로부터 보호하는 목적으로 주로 이용되고 있다. 최근까지, 갖가지 첨가물을 첨가시킨 varistor의 특성에 관한 연구가 꾸준히 이루어져 왔다[1,2,3].

Varistor는 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선 계수 α, 누설전류, clamping 전압등 그 특성이 크게 변화하기 때문에, 적절한 소결온도와 첨가제를 첨가하여 미세구조와 전기적 특성을 제어하는 것이 가장 바람직하다.

특히, 희토류 산화물 같은 적절한 첨가물을 첨가하면 결정립의 균일화, 비직선 계수의 증가, 누설전류의 감소등 우수한 특성을 나타낼 수 있으며, 특히, 고전류(10³A/cm² 이상)에서 뛰어난 방전효과와 수명 및 신뢰성의 향상을 이룰 수 있다[4,5].

따라서, 본 연구에서는 비직선성을 유발시키고, 전기적 특성을 향상시키는 첨가물인 희토류 산화물로서 Nd₂O₃의 첨가량을 변화시켜 varistor의 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 ZnO varistor를 제조하기 위한 출발원료로는 1급 시약을 이용하였다. 조성식은 Table. 1과 같이 구분하여 0.0001g의 오차로 평량하였고, 분산매는 deionized water를 이용하였다. 이외에 바인더, 분산제등 적절한 유기물을 첨가하

여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24h 혼합·분쇄하였다. 이후, Spray-Dryer에서 열풍 온도 220℃, 배풍온도 100℃, atomizer speed 9000RPM의 조건으로 구형의 granule로 조립하였다. 제조된 granule을 12Φ 원통형 금형에 1.2g씩 넣고, 800kg/cm²의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150℃에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5Φ의 스크린을 이용하여 전극을 도포하고, 600℃에서 15분간 열처리하여 용성접촉이 되도록 하였다. 열처리한 시편은 리드와이어를 부착시키기 위하여 soldering하였고, 외부와 절연시키기 위하여 범용 Epoxy 분말을 이용, 코팅하였다.

소성된 샘플 표면의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였고, Epoxy 코팅 완료된 시편은 Keithley 237을 이용, 전류밀도를 10⁻⁷~10⁻²A/cm²까지 변화시켜 I-V 특성을 측정하여 비직선계수 α를 계산하였으며, 누설전류를 구하였다. KEYTECH社 Surge Generator로 서지 파형[8/20μs]을 인가하여 제한 전압비를 측정하였으며, 고전류 충격실험을 진행하였다.

Table. 1. Formation ratio of ZnO varistors.

구분	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Sb ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
1	97.6	0.5	0.6	1.0	0.2	0.1	0
2	97.5	0.5	0.6	1.0	0.2	0.1	0.1
3	97.4	0.5	0.6	1.0	0.2	0.1	0.2
4	97.1	0.5	0.6	1.0	0.2	0.1	0.5

3. 결과 및 고찰

Table. 2는 이번 연구에서 제조된 varistor 샘플의 주요 전기적 특성을 나타낸 것이다.

비직선 계수 α는 $\alpha = 1/(\log E_1 - \log E_2)$ (여기서 E₁은 1mA의 전류밀도, E₂는 0.1mA의 전류밀도에서 구한 바리스터 전압이다)의 식으로 구하였다.

누설전류는 통상적으로 varistor 전압의 0.82%를 인가하여 측정하는데, 이 누설전류가 낮을수록, 회로에서 varistor에 흐르는 전류가 작아 소비전력이 작게 된다. 본 연구에서 제조한 varistor 샘플은 Nd₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 varistor 전압은

선형적으로 상승하였으며, 모든 시편에서 누설전류는 1μA미만, 비직선계수 α는 60이상의 매우 우수한 특성을 나타내었다.

Table. 2. Electrical characteristic parameters.

구분	V _{1mA}	V _{0.1mA}	I _d [μA]	α	V _C	V _C /V _{1mA}
0	398	384	1	64	580	1.43
0.1	432	418	1	87	604	1.38
0.2	477	464	1	75	658	1.4
0.5	627	608	1	68	902	1.44

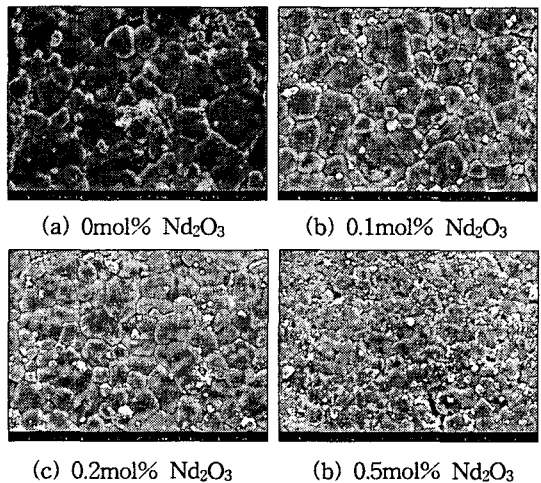


Fig. 1. Surface microstructure with variation of ZnO varistor on added amount of Nd₂O₃.

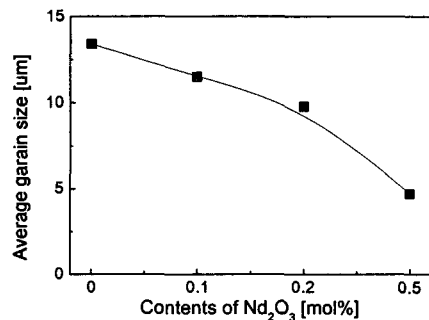


Fig. 2. Average grain size with variation of ZnO varistor on added amount of Nd₂O₃.

Fig. 1은 제조된 varistor 샘플의 표면 미세구조이며 Fig. 2는 평균 결정립 크기의 변화를 나타내었다. Nd_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 평균 결정립의 크기는 $13.8\mu\text{m}$ 에서 $4.7\mu\text{m}$ 로 감소하였는데, 첨가량이 증가함에 따라, 선형적으로 감소하였다.

이는 용점이 높은 Nd_2O_3 가 첨가되면, +3가의 Nd 이온이 ZnO 결정립에 고용되지 않고 입계에 편석되어 구조적으로 산소 공격자를 발생시켜 입계층이 고저항으로 되고, 결국 입계에 작용하여 결정립의 크기를 감소시키는 것으로 사료된다. 보통, ZnO varistor에서 1개의 결정립은 3.2V의 breakdown voltage를 가지고 있으므로 단위 두께당 유효 결정립 개수의 증가는 결국 바리스터 전압을 상승시키는 주요한 원인이 된다.

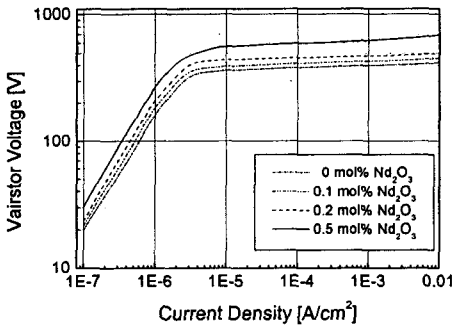


Fig. 3. V-I Charactersitics with variation of ZnO varistors on added amount of Nd_2O_3 .

Fig. 3은 제조한 varistor의 전계-전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 특히, breakdown 영역에서 인가 전류에 대한 varistor 전압의 변화는 비직선계수 α 와 직접 관련이 있으므로, 전류에 따라 전압의 변화가 적은 것이 우수한 비직선 특성을 나타내게 된다. 이번 연구에서 제조한 varistor 샘플은 모두 우수한 비직선 특성을 가지고 있었으며, 특히 Nd_2O_3 가 0.1mol% 첨가된 조성은 87의 매우 우수한 특성을 나타내었다.

Fig. 4에 Nd_2O_3 첨가량에 따라 제조한 varistor의 제한 전압비를 나타내었다. Varistor에 있어서 0.02A 이상의 전류에서 전압은 일반 측정장비로 측정할 수 없으므로, 25A[8/20 μs]의 표준 surge 파형을 바리스터 양단에 흘려 그때의 바리스터 전압으

로 제한전압을 정하게 된다. 이때, 제한전압이 낮으면, surge가 침입하였을 때, varistor가 대부분의 전압을 흡수, 차단시키고 varistor 양단에 걸리는 전압이 낮다는 것을 의미하며, 따라서 낮을수록 우수한 회로보호 level을 나타내게 된다. 제한 전압비는 기준 전류가 25A일 때 바리스터 양단에 걸린 전압을 varistor 전압으로 나눈 값이다.

특히 본 실험에서는 0.1mol%의 Nd_2O_3 를 첨가한 조성에서 가장 낮은 제한전압비 1.38을 나타내었다.

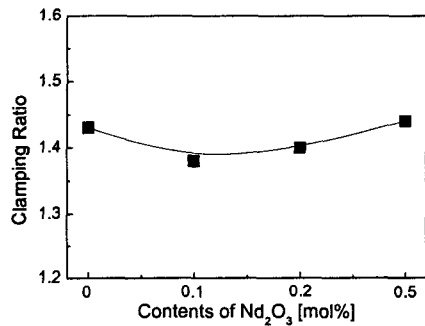


Fig. 4 Clamping voltage Ratio with variation of ZnO varistors on added amount of Nd_2O_3 .

Table. 3은 제조된 varistor 샘플에 8/20 μs 의 서지 파형을 인가했을 때, varistor가 가지는 서지 내량과 varistor의 전압변화율을 측정된 것이다. 0.1mol%의 Nd_2O_3 가 첨가된 샘플에서의 서지내량은 7000A/cm²였으며, 이때의 varistor 전압 변화율은 Δ -2.08%로 가장 우수하였다.

Table. 3. Deviation of ZnO varistor on applied surge current(8/20 μs).

구분	V_{1mA}	Surge current (A/cm ²)	변화율 (ΔV_{1mA})
0mol%	398	5000	372(-6.5%)
0.1mol%	432	7000	423(-2.08%)
0.2mol%	477	6200	457(-4.40%)
0.5mol%	627	5600	592(-5.7%)

바리스터 제조업체에서는 특히, 제한전압비와 서지 전류 내량을 매우 중요시하고 있으며, 서지 전류를 흘렸을 때, 바리스터 전압 변화율이 10% 이내, 외관 및 도장재에 변형이나 손상이 없어야 한다[6]. 따라서, varistor를 연구, 개발하는 입장에서는 서지 전류에 대한 내량도 함께 검토하여야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Nd_2O_3 를 0, 0.1, 0.2, 0.5mol% 첨가하여 ZnO varistor를 제조하였다. 미세구조 분석 결과 Nd_2O_3 첨가량이 증가할수록 평균 결정립의 크기는 $13.8\mu m$ 에서 $4.7\mu m$ 로 선형적으로 감소하였다. 또한, 전기적 특성 측정 결과 바리스터 전압은 Nd_2O_3 첨가량이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며, 모든 시편에서 누설전류는 $1\mu A$, 비직선 계수 α 는 60이상의 우수한 특성을 나타내었다. 특히, Nd_2O_3 가 0.1mol% 첨가된 조성에서 비직선 계수 87의 가장 우수한 특성을 나타내었다. 서지 내량 시험 결과, 제한 전압비는 0.1mol% 첨가된 조성에서 가장 낮은 1.38, 서지 내량은 $7000[A/cm]$, 바리스터 전압 변화율 Δ -2.08%의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

따라서, 희토류 원소인 Nd_2O_3 를 첨가함으로써, 본 연구에서는 varistor의 특성을 크게 개선시켰는데, 가장 적절한 Nd_2O_3 의 첨가량은 0.1mol% 임을 알 수 있었다.

이와 같은 결과로 미루어, varistor 제조시, Nd_2O_3 와 같은 희토류 원소를 첨가하고, 소결 조건을 변화시키면 varistor 품질 향상에 크게 이바지 될 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] K. Mukae and I. Nagasawa, "Advanced in Ceramics", Vol. 1, Edited by I. M. Levinson and D. C Hill, Am. Ceram. Bull. Vol 63, No. 6, p. 617, 1980.
- [3] G. S Snow et al., "Characteristization of High Field Varistors in the System

ZnO-CoO-PbO-Bi₂O₃." Ceram. Bull. Vol. 59, No.2, p.278, 1980.

- [4] D. R. Clarke, "Grain-boundary segregation in a commercial ZnO based varistor." J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 11, p. 6829, 1979.
- [5] P. Williams, O. L. Krivanek, and G. Thomas, " Microstructure property relationships of rare-earth-zinc-oxide varistors," J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 7, p. 3930, 1980.
- [6] IEC 60099, Surge Arrestor - Part 7. 2004.