

소결온도에 따른 ZnO varistor의 전기적 특성

조현우, 이종덕, 박상만, 이성갑*

서남대학교 전기전자공학부, 경상대학교 세라믹공학과*

Electrical properties of ZnO varistors with sintering temperature

Hyun-Moo Cho, Jong-Deok Lee, Sang-Man Park, Sung-Gap Lee*

SeoNam Univ, GyeongSang Univ.*

Abstract : ZnO varistor ceramics were fabricated as a function of the sintering temperature from 1125°C to 1200°C with glass-frit 0.03wt% addition. The average grain size was increased from 10.4 μm to 23.7 μm, and varistor voltage was decreased from 538 V to 329 V with rising of the sintering temperature. The nonlinear coefficient α showed similar value from 75 to 80 and leakage current of all specimens exhibited the result of 1μA at 82% of varistor voltage. But the clamping voltage ratio of the specimens sintered at 1175°C was 1.37 at 25A [8/20μs]. Also, endurance of surge current and deviation of varistor voltage of sintered specimens at 1175°C were 6400A/cm², Δ-3.32%, respectively.

Key Words : sintered temperature, ZnO varistor, glass-frit, endurance surge current

1. 서 론

ZnO 바리스터는 뛰어난 전압 비의존성을 가지고 있으며, 대칭적인 특성 때문에 회로에 유입되는 과도전압으로부터 회로를 보호하기 위한 보호수단으로 가장 적절한 전기전자 device중의 하나이다. 특히 입계의 전압 비의존성을 이용하므로 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선계수 α , 누설전류, 제한전압 특성 등 제반 특성이 변화하기 때문에 적절한 온도에서의 소결, 바리스터의 특성을 향상시키기 위한 희토류 산화물등의 첨가 등으로 미세구조와 전기적 특성을 제어하게 된다.[1,2,3]

그러나, 희토류 산화물등은 비직선계수를 높게 만들 수 있고, 전기적으로 뛰어난 특성을 나타내게 하는 반면, 용점이 높아 소결온도를 높이는 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 glass-frit을 첨가하여 바리스터의 전기적 특성의 안정성을 증대시키고 고전류 영역에서의 바리스터 특성연구와 최적 소결조건을 선정하기 위하여 [4,5,6]과 고전류 영역에서 바리스터 특성을 연구하기 위하여, 소결온도에 따른 바리스터의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 ZnO 바리스터를 제조하기 위한 조성식은 $97.5\text{ZnO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{Co}_3\text{O}_4-1.0\text{Sb}_2\text{O}_3-0.2\text{NiO}-0.1\text{Cr}_2\text{O}_3-0.1\text{Nd}_2\text{O}_3$ 이며, 여기에 소결조제로서 glass-frit을 0.03wt%첨가하였다. 출발원료는 1급 시약을 이용

하여 0.0001g의 오차로 평량하였다. 첨가한 glass-frit은 연화점 493°C, Si-Mg-Al-V계 이다. 분산매는 deionized water를 이용하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아 볼로 24h 혼합·분쇄하였다. 그후, 열풍건조기에서 구형의 과립으로 조립하여 80mesh 체로 체가름하였다. 체가름된 과립을 12φ 원통형 금형에 1.2g씩 넣고, 900kg/cm²의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150°C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5φ의 스크린을 이용하여 전극을 도포하고, 590°C에서 10분간 열처리하여 용성접촉이 되도록 하였다. 열처리한 시편은 리드와이어를 부착시키기 위하여 soldering하였고, 외부와 절연시키기 위하여 범용 Epoxy 분말을 이용하여 코팅하고, 160°C에서 90분동안 경화시켰다.

제조된 샘플은 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 평균 결정립 크기를 측정하였다.

제조된 샘플의 전기적 특성을 시험하기 위하여 Keithley 237 V-I source meter를 이용, 전류밀도를 $10^{-7} \sim 10^{-2}\text{A/cm}^2$ 까지 변화시켜 I-V 특성을 측정하여 비직선계수 α 를 계산하였으며, 바리스터 전압의 82%에 해당하는 전압을 인가하여 바리스터에 흐르는 누설전류를 측정하였다. 또, KEYTEK社의 Surge Generator로 서지 파형[8/20μs]을 인가하여 제한 전압비를 측정하였으며, 고전류 충격실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 고상반응에 의해 결정립 미세구조가 커짐을 볼 수 있었으며, 이로 인해 varistor의 전압이 감소함을 유추할 수 있다.

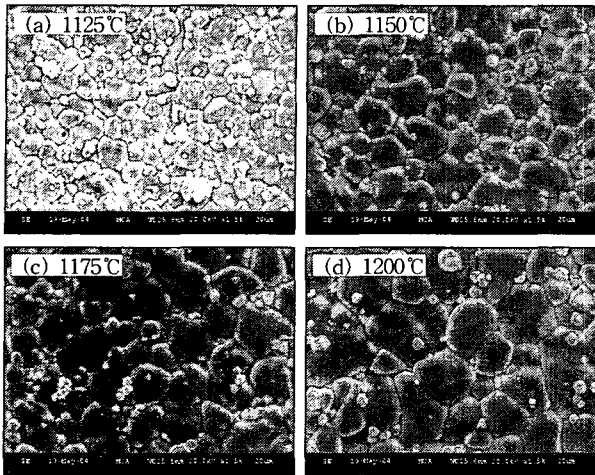


그림 1. 소결온도에 따른 시편의 미세구조

표. 2는 소결온도의 변화에 따른 시편의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가하면서 평균 결정립 크기는 고상반응의 촉진으로 인해 증가함을 볼 수 있다.

표. 2. 소결온도에 따른 평균 결정립 크기

구분	1125°C	1150°C	1175°C	1200°C
크기(μm)	10.4	14.1	18.2	23.7

표. 3에 소결온도에 따라 제조된 시편의 전기적 특성 결과값을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 바리스터 전압은 감소하는 경향을 나타내었다. 비직선계수 α 는 75 이상의 높은 값을 나타내었으며, 소결온도에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다. 누설전류는 모든 시편에서 $1\mu\text{A}$ 만의 우수한 특성을 나타내었다. $[8/20\mu\text{s}]$ 의 표준파형 서지 전류를 25A 인가하였을 때 측정되는 제한 전압은 1175°C에서 소결한 시편이 가장 우수한 1.37의 결과를 나타내었으나, 더 높은 온도에서 소성한 시편의 경우 오히려 제한전압 특성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 소성온도가 높아짐에 따라 표면에서 비점이 낮은 B_2O_3 의 휘발에 따라 전기적 특성이 저하되는 것으로 사료된다. 따라서, 본 연구결과 1150°C 부근이 가장 우수한 전기적 특성을 발휘하는 온도임을 알 수 있었다.

표. 3. 소결온도에 따른 시편의 전기적 특성

구분	V_{1mA}	$V_{0.1mA}$	α	$I_L[\mu\text{A}]$	V_c	V_c/V_{1mA}
1125°C	538	522	76	1	760	1.41
1150°C	465	452	81	1	648	1.39
1175°C	397	386	82	1	544	1.37
1200°C	329	319	75	1	464	1.41

표. 4는 $[8/20\mu\text{s}]$ 의 서지파형을 바리스터에 인가하였을 때, 서지 내량 및 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 서지전류 내량은 $6400\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었고, 이때 바리스터 전압 변화율은 -3.32% 로 우수한 특성을 나타내었으나 1200°C에서 소결한 시편의 경우 다시 최대 서지전류 내량이 감소하고 바리스터 전압 변화율이 증가하는 특성 저하를 나타내었다.°

표. 4. Y_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 서지시험 결과.

구분	1125°C	1150°C	1175°C	1200°C
V_{1mA}	532	468	391	334
A/cm^2	5900	6200	6400	6000
V'_{1mA}	498	447	378	315
ΔV_{1mA}	-6.39	-4.49	-3.32	-5.69

4. 결론

본 연구에서는 적절한 소성온도 구간을 설정하기 위하여 소성온도를 변화시켜 제조된 ZnO 바리스터의 특성에 대하여 연구하였다. 시편의 미세구조는 소결온도가 증가함에 따라 고상반응이 촉진되어 평균 결정립 크기가 $10.4\mu\text{m}$ 에서 $23.7\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 전기적 특성 시험 결과 소결온도가 증가함에 따라 제한적인 바리스터 특성이 향상되었지만, 1200°C에서 소결된 시편의 경우, 다시 최대 서지 내량 및 바리스터 전압변화율은 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서, 소자 설계시 적절한 소성 구간을 감안한다면 우수한 특성을 가지는 디바이스를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

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] 남춘우, 박종아, 김명준, 유대훈, "소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압특성", 전기전자재료 학회논문지, 17권, 8호, p. 835, 2004.
- [4] IEC 61000-4-5 Standard 1.2/50 μs - 8/20 μs voltage-current combination pulse.
- [5] IEC 60060 High-voltage test techniques - Measuring systems.
- [6] IEC 1000-4-series, Electromagnetic Compatibility.