

희토류 금속 산화물 첨가에 따른 ZnO varistor의 전기적 특성

조현무, 이종덕, 박상만
서남대학교 전기전자공학부

Electrical properties of the ZnO varistors with the amount of rare-earth metal oxide addition.

Hyun-Moo Cho, Jong-Deok Lee, Sang-Man Park
Dep. of Electrical Electronic Engineering of SeoNam Univ.

Abstract : ZnO varistor ceramics were fabricated as a function of the amount of Y_2O_3 addition and sintered at $1250^\circ C$ for 2 hour. The average grain size was decreased from $14.2 \mu m$ to $8.3 \mu m$ with the amount of Y_2O_3 addition, and varistor voltage was increased from 433 V to 563 V with Y_2O_3 addition. Nonlinear coefficient α of all specimens were increased with the amount of Y_2O_3 more than 67, in case of Y_2O_3 0.01wt% addition showed the excellent results of 87. And leakage current was less than $1 \mu A$ at 82% of varistor voltage. The clamping voltage ratio of the specimens added 0.01wt% Y_2O_3 was 1.41 at 25A [8/20 μs]. At the specimen 0.01wt% Y_2O_3 addition. endurance of surge current and deviation of varistor voltage were 5700A/cm² and Δ -2.86%, respectively.

Key Words : rare-earth metal oxide, ZnO varistor, non-linear coefficient, withstand surge energy

1. 서 론

최근, ZnO 바리스터의 첨가물 및 소결온도에 따른 전기적 특성의 향상에 관한 연구가 이루어지고 있다. 특히, 희토류 산화물은 입계의 전압 비의존성을 높이고, 미세구조와 전기적 특성을 제어하기 위해 첨가되는 재료중 하나이다. 낙뢰, switch 개폐에 따라 외부로부터 유입되는 과도전압, 서지등을 효과적으로 흡수, 차단시키는 ZnO 바리스터는 동작전압 이하에서는 고저항체이나 동작 전압 이상을 넘어서면 그 전기저항이 급격하게 감소하는 특징을 가지는 대표적인 반도체 세라믹스이다.[1,2] 미세적인 관점에서, 소결된 미세 바리스터는 회로 보호 레벨이 약 3.5V로서 제너다이오드와 비교할 수 있다. 또한 바리스터는 이러한 미세 바리스터가 직병렬로 연결되어 반도체 p-n 접합에 비해 큰 전기부하용량을 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선계수 α , 누설전류, 제한전압 특성등의 제반 특성이 변화하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 바리스터의 특성을 향상시키기 위해 희토류 산화물인 Y_2O_3 를 첨가하여 전기적 특성을 관찰하였다.[3]

2. 실험

본 연구에서 ZnO 바리스터를 제조하기 위한 조성식은 표 1과 같으며, 출발원료는 1급 시약을 사용하였다. 분산매는 deionized water를 이용하였다. 이외에 바인더, 분산제, 가소제, 소포제 등 유기물을 적절하게 첨가하여 폴리

프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24h 혼합·분쇄하였다. 그후, 열풍건조기에서 열풍 온도 $220^\circ C$, 배풍온도 $100^\circ C$, atomizer speed 9000RPM의 조건으로 구형의 과립으로 조립하였다. 제조된 과립을 12 Φ 원통형 금형에 1.2g씩 넣고, $900 kg/cm^2$ 의 압력으로 일축 가압 성형한 후, $1250^\circ C$ 에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5 Φ 의 스크린을 이용하여 전극을 도포하고, $590^\circ C$ 에서 15분간 열처리하여 용성접촉이 되도록 하였다. 리드와이어를 부착시키기 위하여 soldering한 후, 범용 Epoxy 분말을 코팅하여 외부와 절연시키고, $160^\circ C$ 에서 90분 동안 경화시켰다.

표 1. 바리스터 제조 조성비(mol%)

No.	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Sb ₂ O ₃	MnCO ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
#1	97.05	0.7	0.6	1.0	0.5	0.1	0.05	0
#2	97.04	0.7	0.6	1.0	0.5	0.1	0.05	0.01
#3	97.03	0.7	0.6	1.0	0.5	0.1	0.05	0.02
#4	97.02	0.7	0.6	1.0	0.5	0.1	0.05	0.03
#5	97.0	0.7	0.6	1.0	0.5	0.1	0.05	0.05

제조된 샘플은 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 평균 결정립 크기를 측정하였다. 전기적 특성을 시험하기 위해서 Keithley 237 V-I source meter를 이용, 전류밀도를 $10^{-7} \sim 10^{-2} A/cm^2$ 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 25A의 서지 파형 [8/20 μs]을 인가하여 제한 전압비를 측정하였으며, 고전류 충격실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Y_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기는 감소하였다.

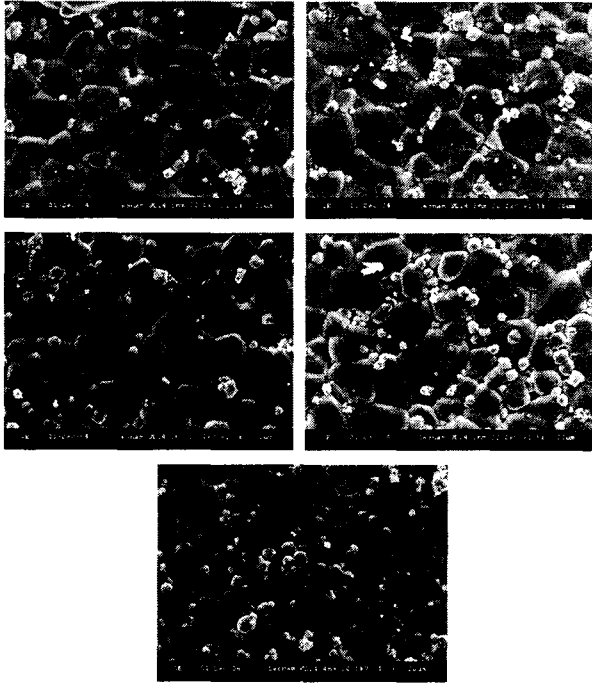


그림 1. Y_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 미세구조

표. 2는 Y_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 평균결정립 크기를 나타낸 것이다. 이는 소결온도가 높은 희토류 금속 산화물의 영향으로 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 감소한 것으로 사료된다.

표. 2. Y_2O_3 의 첨가량에 따른 평균 결정립 크기

구분	#1	#2	#3	#4	#5
크기(μm)	14.2	11.9	10.7	9.7	8.3

표. 3은 Y_2O_3 의 첨가량에 따라 제조된 시편의 전기적 특성 결과이다. 바리스터 전압은 Y_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타내었고, 비직선계수는 0.01 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 조성에서 87의 최대값을 나타내었다. 누설전류는 모든 시편에서 $1\mu A$ 미만의 우수한 특성을 나타내었다. 한편 $25A[8/20\mu s]$ 의 표준파형 서지전류를 제조한 샘플에 인가하여 제한전압비를 측정된 결과 0.02 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우 제한전압비가 1.42로 가장 낮은 결과를 나타내었다.

표. 4는 $8/20\mu s$ 의 서지파형을 바리스터에 인가하였을 때, 서지 내량 및 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 0.02 mol%의 Y_2O_3 의가 첨가된 시편에서 가장 우수한 $5700A/cm^2$ 의 서지 내량을 나타내었으며, 이때 전압변화율

은 -2.86%를 나타내었다.

표. 3. Y_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 전기적 특성

구분	V_{1mA}	$V_{0.1mA}$	α	I_L	V_c	V_c/V_{1mA}
#1	433	420	76	1	628	1.45
#2	458	446	87	1	656	1.43
#3	485	472	85	1	688	1.42
#4	512	496	73	1	744	1.45
#5	563	544	67	1	832	1.48

표. 4. Y_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 서지시험 결과.

구분	#1	#2	#3	#4	#5
V_{1mA}	433	455	489	508	571
A/cm^2	5400	5500	5700	5600	5200
V'_{1mA}	413	439	475	483	536
ΔV_{1mA}	-4.62	-3.52	-2.86	-4.92	-6.13

4. 결론

본 연구에서는 Y_2O_3 의 첨가량에 따라 제조된 ZnO varistor의 특성에 대해서 연구하였다. 시편의 미세구조는 Y_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 $14.2\mu m$ 에서 $8.3\mu m$ 감소하였다. 결정립 크기가 작아짐에 따라 바리스터 전압은 433V에서 563V로 증가하였다. 비직선계수는 0.01 mol% Y_2O_3 를 첨가했을 경우 87로 가장 높았으며, 제한전압비는 0.02 mol%의 Y_2O_3 를 첨가했을 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 서지전류 시험결과 0.02 mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 시편에서 가장 우수한 $5700A/cm^2$ 를 나타내었고, 이때의 바리스터 전압 변화율은 -2.86%로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

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] Bernic. S, Macek. S, Ai, B, "Microstructural and electrical characteristics of Y_2O_3 -doped ZnO-Bi $2O_3$ -based varistorceramics", J. of European. Ceram. Sci., Vol. 21, No. 10/11, p. 1875~1878, 2001.