

ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 전기적 성질 및 제한전압 특성

남춘우[†] · 박종아
동의대학교 전기공학과

Electrical Properties and Clamping Voltage Characteristics of ZPCCY-Based Varistor Ceramics

Choon-Woo Nahm[†] and Jong-Ah Park

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2004년 12월 27일 받음, 2005년 1월 20일 최종수정본 받음)

Abstract The microstructure, electrical properties, and clamping voltage characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃(ZPCCY)-based varistor ceramics sintered at 1350°C were investigated as a function of sintering time from 1 to 3 h. With increasing sintering time, the average grain size and density increased in the range of 11.4~16.0 μm and 5.34~5.54 g/cm³, respectively, in accordance of increasing sintering time. The nonlinear exponent decreased in the range of 60~26 and the leakage current increased in the range of 1.3~10.7 μA with increasing sintering time. The clamping voltage ratio increased in the range 1.58~1.65 for ratio surge current of 10 A as the sintering time increased.

Key words varistor ceramics, ZPCCY-based, nonlinear exponent, surge current, clamping voltage ratio

1. 서 론

현대사회의 급속한 기술발달과 더불어 차츰 우리들의 생활은 전기·전자·정보통신 제품 및 장치에 대한 의존도가 높아지고 있다. 특히 자동차, 선박, 항공기등과 같은 인명에 관계된 운송용 전자장치나 개인, 기업, 정부의 핵심정보가 포함된 대량의 데이터를 취급하는 정보처리 장치의 신뢰성 향상은 최근들어 상당히 중요하게 부각되고 있다. 이와같은 전자장치의 신뢰성 확보를 위해 다양한 방법들이 강구되어 왔으나 성능 및 경제성 측면에서 최적의 방법은 써지보호소자의 사용이다. 산화아연 바리스터는 전자장치를 포함한 모든 피보호기의 전단에서 인입된 이상(abnomal) 전압, 전류 및 에너지 즉 써지를 접지로 방출시켜 피보호기를 보호하는 써지보호소자로서 써지억소버 또는 써지어레스터로 소자 단독 또는 모듈화되어 산업전반에 광범위하게 사용되고 있다.¹⁻³⁾

다결정성 세라믹스인 산화아연 바리스터는 열적, 전기적으로 불안정한 입계를 중심으로 산화아연 결정립쌍이 소자의 체적만큼 제한된 범위 내에 3차원적으로 배열되어 있는 구조로 되어있는데, 입계가 인가전압에 따라 선택적으로 절연성 또는 도전성으로 변환됨으로써 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내어 써지 흡수 능력이 발

생된다. 세라믹스의 대부분을 차지하는 산화아연에 비직선성 유발산화물과 특성 개선용 산화물을 미량 첨가하여 제조된 산화아연 바리스터는 비직선성 유발산화물의 종류에 따라 여러 가지로 분류되며, 대표적인 것으로 비스무스계와 프라세오디뮴계가 있다. 현재 상품화 소자의 대부분을 차지하는 산화아연 바리스터는 비스무스계이며 프라세오디뮴계에 대한 연구 및 개발은 상대적으로 미미한 정도이다. 한편, 최근들어 프라세오디뮴계의 개발에 대한 기대가 점차 증가하고 있는데, 이것은 비스무스계 ZnO 바리스터의 액상소결에 기인하는 몇 가지 고질적인 단점을 개선하기 위해서이다. 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터는 고상소결 조제되어 비직선성 뿐만아니라 안정성에서도 탁월한 성능을 나타내고 있어 차세대 고품질 산화아연 바리스터로서 상당한 기대를 모으고 있다. 국내외적으로 프라세오디뮴계 바리스터는 칩바리스터 부분에서 한정적인 상품화가 이루어져 있으나 디스크형은 아직 개발단계에 있다. 특히 대규격 통신용 바리스터나 발전급, 배전급 피뢰기 분야의 응용가능성이 상당히 높아 지속적인 연구개발이 필요하다.⁴⁻¹⁰⁾

본 논문에서는 Y₂O₃가 첨가된 써지보호용 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터 세라믹스의 전기적 성질 및 써지전류의 제한전압 특성으로부터 응용가능성을 조사하였다.

[†]E-Mail : cwnahm@deu.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

97.5 mol% ZnO-0.5 mol% Pr₆O₁₁-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Cr₂O₃-0.5 mol% Y₂O₃의 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 칭량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간, 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료 무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 상승·하강율로 1350°C에서 1, 2, 3시간 동안 각각 소결하였다. 소결된 시편을 래핑/폴리싱 머신(PM5, Logitech)으로 1.4 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600°C에서 10 분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 한면을 래핑/폴리싱 머신으로 경면가공한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 에칭한 후, 표면을 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로부터 구하였다.¹⁷⁾

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정되었다. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스원리에 의한 식 (2)로써 계산하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서 ρ₀는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W₀는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압-전류(V-I) 특성은 곡선추적기(Tektronics 577)와 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류 2.5 mA까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류가 1 mA일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA}에서의 전류로 정의되었으며, 비직선 지수(α)는 식 (3)으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{10mA}/V_{1mA})} \quad (3)$$

여기서 V_{1mA}와 V_{10mA}는 전류 0.1 mA와 1 mA에 각각 대응되는 전압이다.

2.4 제한전압 특성 측정

제한전압(V_c) 특성은 Fig. 1과 같은 써지시험장치에서 써지발생기(TY. Eng.)를 사용하여 Fig. 2에서 나타낸 8/20 μs 파형을 갖는 5~300 A 써지전류(I_p)에 의한 바리스터 세라믹스 양단간의 전압을 분압기 및 전류변환기를 경유하여 오실로스코프상에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 소결시간에서 ZnO 결정립과 입간상 외에 전도에 기여하지 않는 불필요한 상

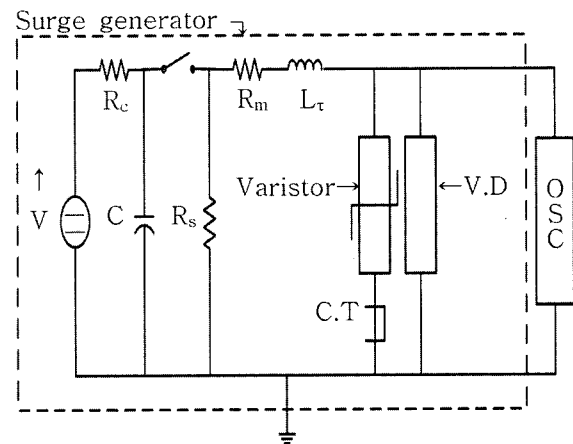


Fig. 1. Schematic diagram of a surge test system.

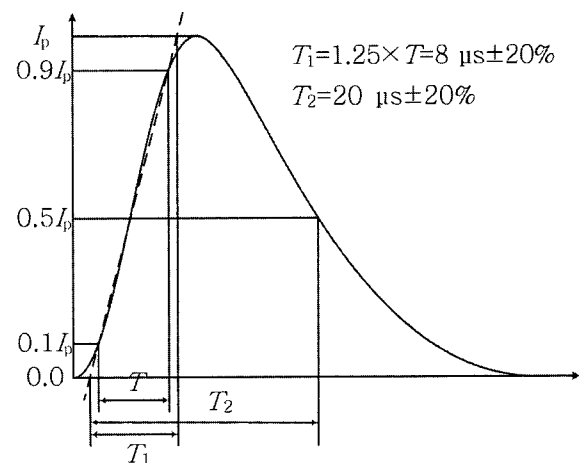


Fig. 2. Typical surge current waveform.

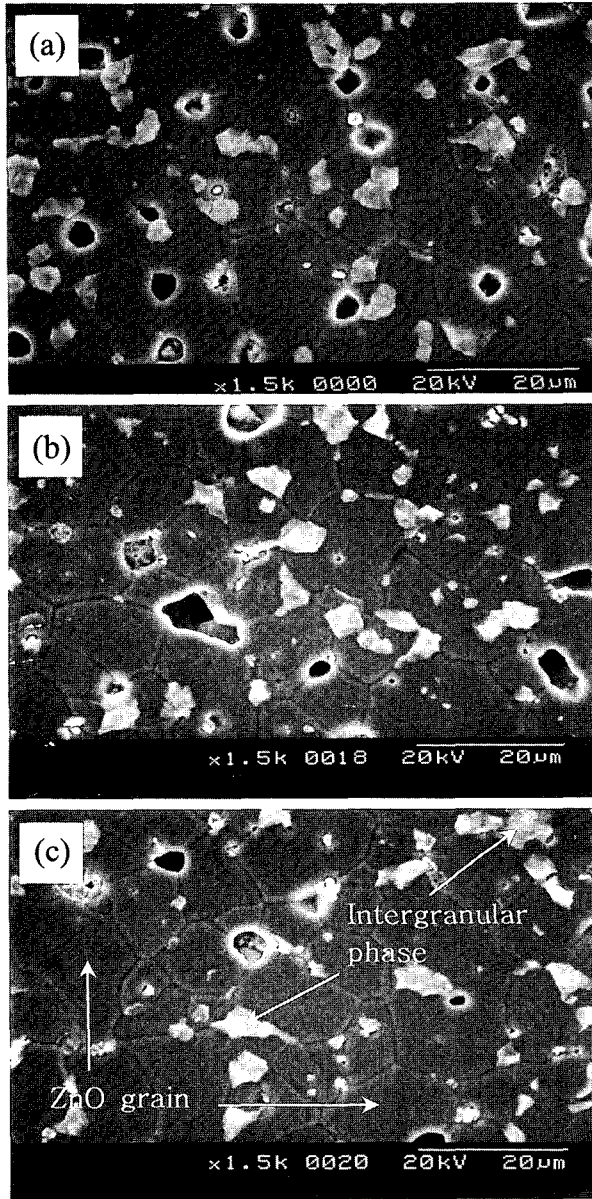


Fig. 3. SEM micrographs of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.

들이 존재하지 않는 전형적인 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 단순 미세구조를 확인할 수 있다. 소결시간이 1~3시간으로 증가함에 따라 ZnO 결정립의 크기는 커졌고, 기공의 감소로 치밀성이 증가하였는데, Table 1에 나타낸 바와 같이 평균 결정립 크기(d)는 11.4~16.0 μm 의 범위로 증가하였으며, 밀도(ρ)도 5.34~5.54 g/cm^3 의 범위로 증가하였다. 3시간 소결된 바리스터 세라믹스의 경우 TD(5.78 g/cm^3)¹⁸⁾의 95.8% 정도에 도달하는 비교적 높은 밀도를 나타내었다. 소결시간에 따른 평균 결정립 크기와 밀도를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Fig. 4는 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의

Table 1. Microstructural and V-I characteristic parameters of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times.

Sintering time	d (μm)	ρ (g/cm^3)	$V_{1\text{mA}}$ (V)	α	I_L (μA)
1 h	11.4	5.34	279	60	1.3
2 h	13.9	5.41	221	44	2.3
3 h	16.0	5.54	179	26	10.7

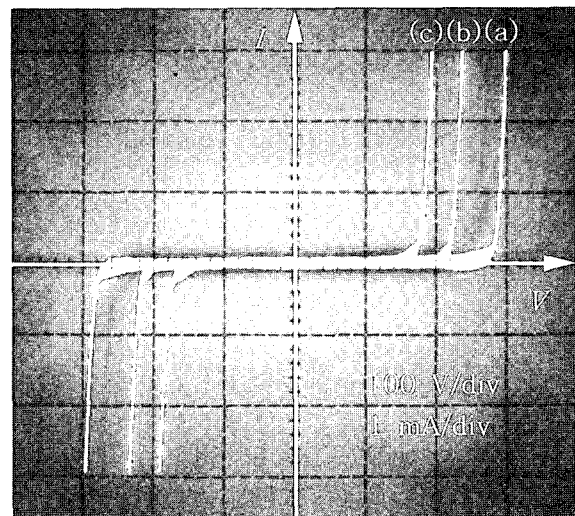


Fig. 4. V-I characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.

전압-전류(V-I) 특성을 나타낸 것이다. 대칭성을 나타내는 곡선은 항복전압을 기준으로 절연성의 전항복영역과 도전성의 항복영역으로 구분되는데, 바리스터 세라믹스의 전도기구를 설명하는데 가장 일반적인 K. Eda¹⁹⁾의 이중쇼트키 장벽모델에 의하면 전항복영역에서는 열전자 방출기구가 우세하고, 항복영역에서는 Fowler-Nordheim 터널링기구가 우세하게 작용한다. 외부에서 인가된 전압의 대부분은 입계영역의 공핍층에 인가되므로 입계수의 증가와 비례하여 바리스터 전압은 증가하게 된다. 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기가 증가하여 입계수가 감소하였으므로 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 279~179 V의 범위로 감소하였다.

Fig. 5는 바리스터 세라믹스의 비직선성 고찰을 위해 V-I 특성의 1사분면을 대수눈금으로 나타낸 J-E 특성이다. 항복영역과 전항복영역이 대별되는 knee부분의 형태가 뚜렷한 각형을 보일수록 비직선 지수는 증가하며, 저전계에서의 전류밀도가 작을수록 누설전류는 감소하여 비직선성이 향상된다. 소결시간이 증가함에 따라 knee부분의 형태는 각형에서 라운드형태로 바뀌며, 저전계에서의 전류밀도는 커짐으로서 비직선성이 저하될 것임을 예상할 수 있다. 특히 1시간 소결된 바리스터 세라믹스는 가

장 우수한 비직선성을 나타낼 것으로 기대된다.

Fig. 6은 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 비직선 지수와 누설전류를 나타낸 것이다. 비직선 지수 (α)는 바리스터 세라믹스가 바리스터 전압 이상의 전압 초과분을 어느 정도 잘 제한시키는지를 평가할 수 있는 성능평가 지수로서 제한전압 특성에서는 제한전압비와 직접적인 관련이 있으며, 비직선 지수가 클수록 제한전압 특성이 향상된다. 소결시간이 증가함에 따라 비직선 지수는 60~26의 범위에서 선형적으로 감소하고, 누설전류 (I_L)는 1.3~10.7 μA 의 범위로 증가하며 서로 상반되는 경향을 나타내었는데, 이것은 소결시간의 증가에 따른 쇼트키 장벽높이의 감소로 열전자 방출에 의해 형성된 전

류가 터널링에 의해 형성된 전류보다 상대적으로 증가하였기 때문에 나타나는 결과로 판단된다.^{10,19)} 따라서 소결시간의 증가는 바리스터 세라믹스의 미세구조적인 치밀성은 증가시키는 반면 비직선성은 저하시킴을 알 수 있다. 1시간 소결된 바리스터 세라믹스는 가장 높은 비직선 지수를 나타내어 상대적으로 우수한 제한전압 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 자세한 V-I 특성 파라미터를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Fig. 7은 8/20 μs 의 파형을 갖는 300 A의 써지전류 인가 시 소결시간별 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 제한전압 특성을 나타낸 것이다. 모든 소결시간에서 써지전류에 의한 전형적인 제한전압(V_c) 파형을 나타내었다. 소

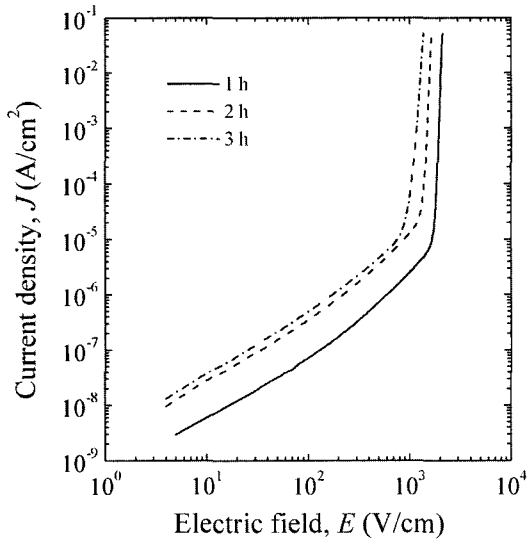


Fig. 5. J-E characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times.

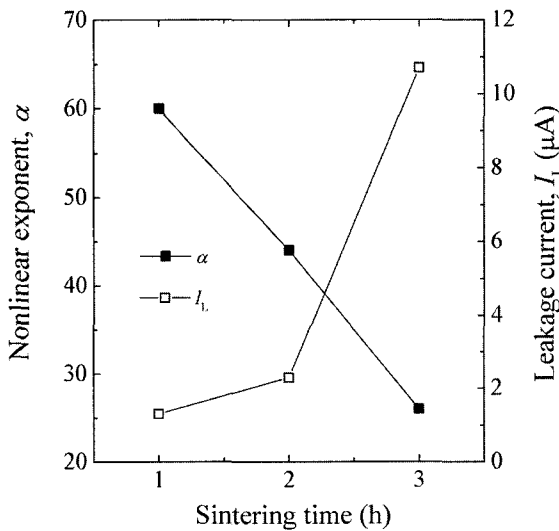


Fig. 6. Nonlinear exponent and leakage current of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times.

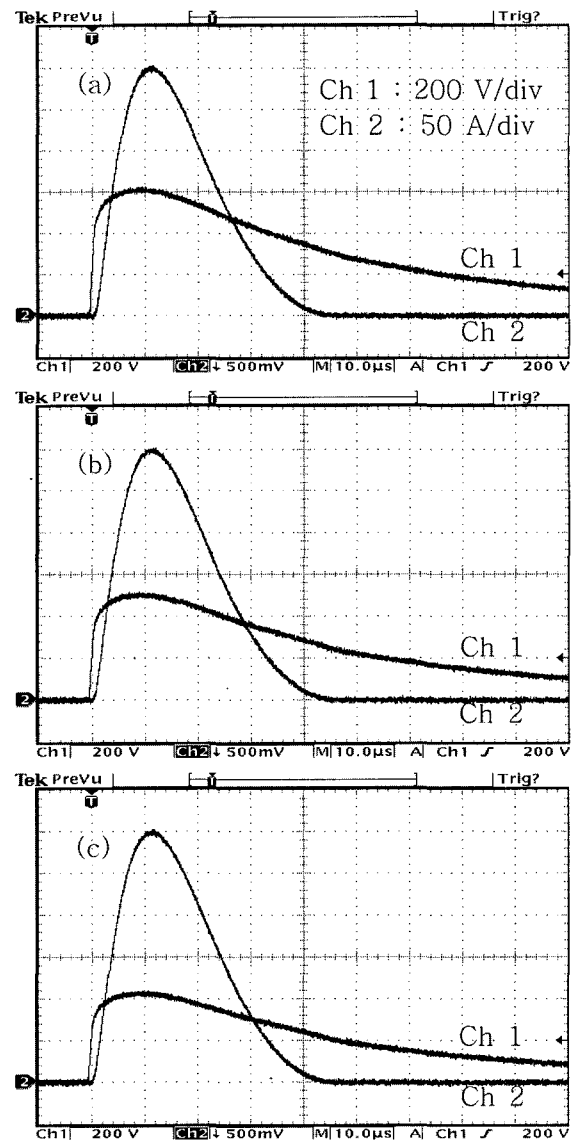


Fig. 7. Clamping voltage characteristics of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.

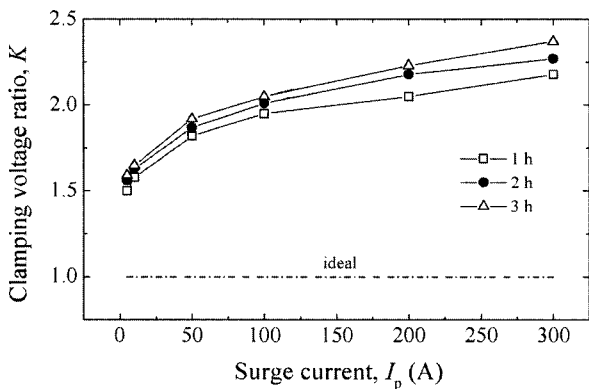


Fig. 8. Surge current and clamping voltage ratio of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times.

결시간이 증가함에 따라 제한전압이 감소하는 것은 바리스터 전압이 감소하는 것에 기인하는 결과이다.

Fig. 8에 동일한 파형의 써지전류를 5~300 A 범위로 인가하여 나타난 제한전압으로 계산된 바리스터 세라믹스의 제한전압비를 나타내었다. 제한전압비는 써지전류에 의해 바리스터 세라믹스의 양단에서 측정되는 제한전압과 바리스터 전압의 비인 식 (4)로부터 결정된다.

$$K = V_c / V_{ImA} \quad (4)$$

이상적인 바리스터 세라믹스의 제한전압비는 1이며, 응용가능한 바리스터 세라믹스는 통상 정격써지전류에서 2 이하이면 양호한 것으로 볼 수 있다. 본 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 시편직경에 대한 정격써지전류는 10 A이며, Table 2에 나타난 바와 같이 대응되는 제한전압비는 소결시간 1, 2, 3시간에서 각각 1.58, 1.63, 1.65 이었다. 또한 50 A에서도 모두 2 이하를 나타냄으로서 ZPCCY계 바리스터 세라믹스가 우수한 제한전압 특성을 보임을 알 수 있다. 더욱 높은 써지전류를 인가함에 따라 제한전압비는 소결시간 1, 2, 3시간에서 각각 1.50~2.18, 1.56~2.27, 1.59~2.37의 범위로 증가하였다. 특히 가장 높은 비직선 지수를 보였던 1시간 소결된 바리스터 세라믹스의 제한전압비가 전체 써지전류 범위에서 가장 낮게 나타났으며, 2, 3시간 소결된 바리스터 세라믹스는 1시간 소결시편 보다 제한전압비가 높게 분포하여 상대적으로 저하된 제한전압 특성을 나타내었다. 써지전류에 대한 자세한 제한전압 특성 파라미터를 Table 2에 요약하여 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃(ZPCCY)계 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 미세구조, 전

Table 2. Clamping voltage characteristic parameters of ZPCCY-based varistor ceramics sintered at 1350°C for different times.

Sintering time	I _p (A)	V _c (V)	K
1 h	5	418	1.50
	10	442	1.58
	50	508	1.82
	100	544	1.95
	200	572	2.05
	300	608	2.18
2 h	5	344	1.56
	10	360	1.63
	50	412	1.87
	100	444	2.01
	200	480	2.18
	300	500	2.27
3 h	5	284	1.59
	10	296	1.65
	50	344	1.92
	100	368	2.05
	200	400	2.23
	300	424	2.37

기적 특성 및 제한전압 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 확인하였다.

1. 바리스터 전압은 1350°C 소결온도에서 소결시간이 증가함에 따라 감소하였다.
2. 소결시간이 증가함에 따라 비직선 지수는 60~26의 범위로 감소하였고, 누설전류는 1.3~10.7 μ A의 범위로 증가하였다.
3. 소결시간이 증가함에 따라 제한전압비는 정격써지전류에서 1.58~1.65 범위로 증가하였으며, 전반적으로 우수한 써지제한 특성을 나타내었다.
4. 가장 우수한 비직선 지수와 제한전압 특성은 1350°C에서 1시간 소결로부터 얻어졌다.

참 고 문 헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Amer. Ceram. Soc., **73**, 1817 (1990).
3. D. R. Clarke, J. Amer. Ceram. Soc., **82**, 485 (1999).
4. A. B. Alles and L. Burdick, J. Appl. Phys., **70**, 6883 (1991).
5. Y. S. Lee and T. Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **75**, 1636 (1992).
6. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 2098 (1993).

7. Y. S. Lee, K. S. Liao and T. Y. Tseng, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79**, 2379 (1996).
8. C. W. Nahm and C. H. Park, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3037 (2000).
9. H. H. Hng and K. M. Knowles, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1143 (2002).
10. C. W. Nahm and H. S. Kim, *J. KIEEME*, **15**, 946 (2002).
11. C. W. Nahm, *Mater. Lett.*, **57**, 1317 (2003).
12. C. W. Nahm and B. C. Shin, *Mater. Lett.*, **57**, 1322 (2003).
13. C. W. Nahm, J. A. Park, M. J. Kim and J. S. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 897 (2003).
14. C. W. Nahm, J. A. Park, M. J. Kim and J. S. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 1067 (2003).
15. C. W. Nahm, J. A. Park and M. J. Kim, *Mater. Sic.*, **39**, 307 (2004).
16. C. W. Nahm and J. A. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**, 464 (2004).
17. J. C. Wurst and J. A. Nelson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **97**, 109 (1972).
18. J. H. Kim, T. Kimura and T. Yamacuchi, *J. Mater. Sci.*, **24**, 25816 (1989).
19. K. Eda, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2964 (1978).