

Glass-Frit 첨가가 바리스터의 특성에 미치는 영향

조현무, 강정민, 이성갑, 박상만, 이창우*
서남대학교, *국민대학교

Affect of Varistor Properties by Glass Frit Addition

Hyun-Moo Cho, Jung-Min Kang, Sung-Gap Lee, Sang-Man Park, Chang-Woo Lee*
Seonam Univ. *Kookmin Univ.

Abstract

ZnO varistor ceramics were fabricated with variation of addition of glass-frit amount and the sintering temperature was 1150°C. The average grain sizes were showed decreased from 8.6 μm to 10 μm , and varistor voltages were decreased from 506 V to 460 V by added amount of glass-frit. Nonlinear coefficient α , of all were with increasing the amount of glass-frit more than 60, in case of added on 0.03wt% glass-frit was 83. And leakage current were less than 1 μA with applied at 82% of varistor voltage. The clamping voltage ratio of the specimes added 0.03wt% glass-frit was 1.41 at applied 25A [8/20 μs]. In the specimen added 0.03wt% glass-frit, endurance of surge current and deviation of varistor voltage were 6200A/cm², Δ -1.67%, respectively.

Key Words : ZnO Varistor, Glass-frit, nonlinear coefficient, clamping voltage, surge current

1. 서론

전압에 따라 입계의 전기적 저항이 변화하는 성질을 이용하는 대표적인 n형 반도체 세라믹스 중의 하나인 ZnO 바리스터는 Bi, Co, Sb, Mn등을 적정량 첨가하여 제조된다. 특히 입계의 전압 비의존성을 이용한 바리스터는 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선계수 α , 누설전류, 제한전압 특성 등 제반 특성이 변화하기 때문에 적절한 온도에서의 소결, 바리스터의 특성을 향상시키기 위한 회토류 산화물등의 첨가 등으로 미세구조와 전기적 특성을 제어하게 된다. 이렇게 제조되는 바리스터는 최근에도 갖가지 첨가물을 첨가시켜 특성

향상에 관한 연구 및 개발이 꾸준히 이루어지고 있다[1,2,3].

그러나, 그 동안의 연구에서는 대부분 저전류 영역 및 중전류 영역에서만 특성 개선에 관한 연구가 이루어진 것이 사실이며, 이에 반해 고전류 영역에서의 바리스터 특성에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다. 특히, 바리스터는 뇌서지, 유도성 과전압 등 이상 과도전압으로부터 회로를 보호하기 위해 이용되므로, 고전류 영역에서의 특성 개선이 매우 시급하며, 이에 따라 고전류 영역에서의 바리스터에 관한 연구가 절실한 실정이다[4].

따라서, 본 연구에서는 전기적 특성의 안정성을

증대시키고[5,6]과 고전류 영역에서 바리스터 특성을 연구하기 위하여 glass-frit을 첨가하였으며, 첨가량에 따른 바리스터의 구조적, 전기적 특성과 고온연속부하시험, 열충격 시험의 신뢰성 시험을 진행하여 glass-frit의 첨가에 따른 신뢰성 시험에 관한 연구도 병행하였다.

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 소결조제로 xGlass-Frit(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05wt%)를 첨가하였고, 출발원료는 1급 시약을 이용하여 0.0001g의 오차로 평량하였다. 첨가한 glass-frit은 연화점 493℃, Si-Mg-Al-V계 이다. 분산매는 deionized water를 이용하였다. 이외에 바인더, 분산제, 가소제, 소포제 등 유기물을 적절하게 첨가하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24h 혼합·분쇄하였다. 그후, 열풍건조기에서 열풍 온도 220℃, 배풍온도 100℃, atomizer speed 9000RPM의 조건으로 구형의 과립으로 조립하였다. 제조된 과립을 12φ 원통형 금형에 1.2g씩 넣고, 900kg/cm²의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150℃에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5φ의 스크린을 이용하여 전극을 도포하고, 600℃에서 15분간 열처리하여 음성접촉이 되도록 하였다. 열처리한 시편은 리드와이어를 부착시키기 위하여 soldering하였고, 외부와 절연시키기 위하여 범용 Epoxy 분말을 이용하여 코팅하고, 130℃에서 2hr 경화시켰다.

제조된 샘플은 아르키메데스법을 이용하여 조성 밀도를 계산하였으며, 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 社の Surge Generator로 서지 파형[8/20 μ s]을 인가하여 제한 전압비를 측정하였으며, 고전류 충격실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

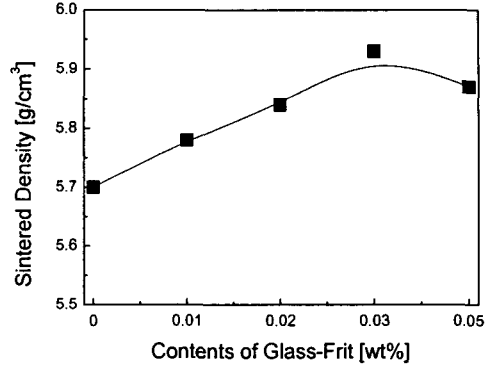


그림 1. 제조된 시편의 소결밀도

Fig. 1. Sintered density of ZnO varistors with variation of glass frit.

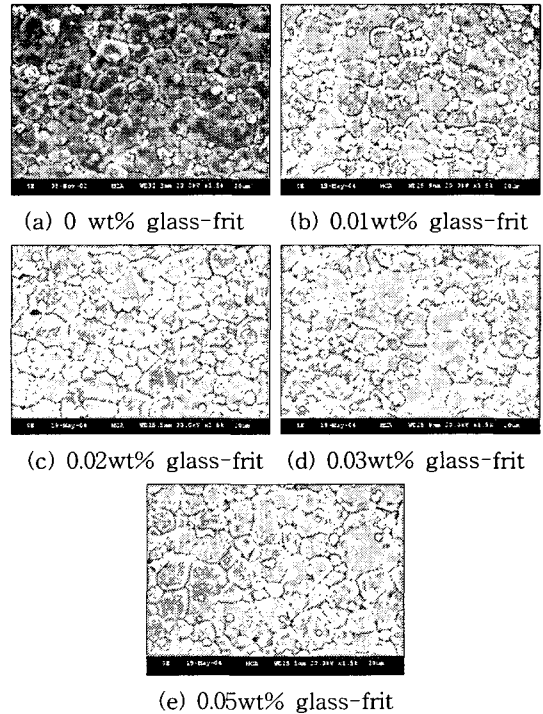


그림 2. Glass-frit 첨가량에 따른 표면 미세구조
Fig. 2 Surface microstructure ZnO varistors with variation of glass-frit

그림 1은 제조된 시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. Glass-frit의 첨가량이 증가할수록 소결밀도가 증가하였으나, 0.05wt% 첨가된 조성에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 적정량의 glass-frit이 첨가되면 낮은 온도에서 액상이 되는 glass-frit가 소성시 입계에서 Bi_2O_3 의 휘발을 막아 소결밀도가 증가되는 것으로 사료되며, 적정량 이상 첨가되면 휘발된 Bi_2O_3 가 밖으로 빠져나가지 못하고 내부에 pore를 형성함에 따라 소결밀도가 낮아지는 것으로 사료된다. 따라서, 본 실험결과, 약 0.03wt%의 glass-frit를 첨가한 경우, 소결밀도가 $5.94\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가장 높았으며, 첨가하지 않은 경우의 소결밀도는 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가장 낮았다.

그림 2는 SEM으로 관찰한 제조 시편의 미세구조이다. glass-frit가 첨가됨으로 인하여 결정립의 크기가 비교적 균질해졌으며, 이는 소결밀도의 향상으로 이어져 결국은 바리스터의 전기적 특성의 향상으로 이어질 수 있다는 것을 예측할 수 있다.

그림 3은 제조된 시편의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 glass-frit의 첨가량이 증가할수록 평균 결정립의 크기가 증가하였으며, 이는 융점이 낮은 glass-frit이 소결시 낮은 온도에서 액상 소결이 되는 것에 기인함으로써 나타난 결과로 사료된다. 결정립의 크기는 첨가량에 따라 선형적으로 증가하여 첨가하지 않았을 때, $8.6\mu\text{m}$, 0.05wt%를 첨가한 경우 약 $10\mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다.

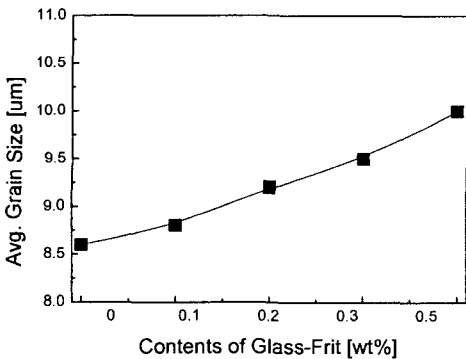


그림 3. 제조된 시편의 평균 결정립 크기
Fig. 3. Avg. grain size of ZnO varistors with variation of glass-frit

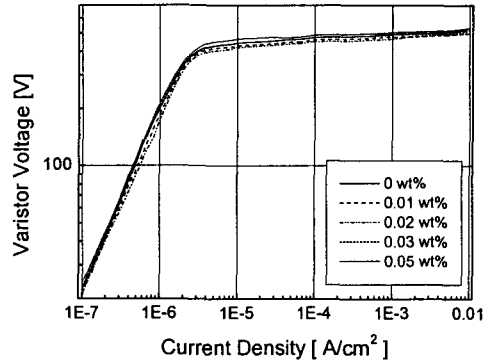


그림 4. 제조된 시편의 바리스터 전압
Fig. 4. Varistor voltage of ZnO varistors with variation of glass-frit

그림 4는 제조된 시편의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 평균 결정립의 크기가 glass-frit의 첨가량에 따라 선형적으로 증가한 것에 따라 바리스터 전압은 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 같은 두께에서 결정립이 증가하면, 바리스터 전압이 결정되는 결정립 개수 감소에 기인한 것이다.

그림 5는 제조된 시편의 누설전류와 비직선 계수를 나타낸 것이다. 비직선계수 α 는 glass-frit이 0.03wt% 첨가되었을 때, 가장 높은 83을 나타내었고, 누설전류는 glass-frit의 첨가량에 관계없이 모두 $1\mu\text{A}$ 미만의 우수한 특성을 나타내었다.

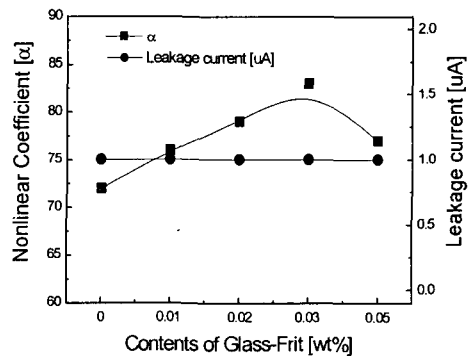


그림 5. 제조된 시편의 비직선계수 및 누설전류
Fig. 5. α and Leakage current of ZnO varistors with variation of glass-frit

표. 1. ZnO 바리스터의 제한전압 특성

Table. 1. Clamping voltage properties of ZnO varistors with variation of glass-frit

첨가량 (wt%)	0	0.01	0.02	0.03	0.05
V_{1mA} [V]	506	492	484	477	460
V_c [V]	738	706	692	672	658
V_c/V_{1mA}	1.46	1.44	1.43	1.41	1.43

표 1은 제한전압 특성을 나타낸 것이다. 제한전압을 측정하기 위하여 25A의 8/20 μ s 서지 파형을 바리스터에 흘려 그때, 바리스터 양단에 걸리는 전압을 측정하고, 바리스터 전압으로 나누어 제한전압 비율을 구하였다. 0.03wt%의 glass-frit이 첨가된 시편이 기준 서지 전류에서의 제한전압비가 1.41로 가장 우수하여 회로 보호능력이 가장 우수하였다.

표. 1. ZnO 바리스터의 제한전압 특성

Table. 1. Clamping voltage properties of ZnO varistors with variation of glass-frit

첨가량 (wt%)	0	0.01	0.02	0.03	0.05
V_{1mA} [V]	506	492	484	477	460
I_{peak} [A]	6200	6200	6200	6200	6200
V_c [V]	1250	1186	1152	1112	1104
V_c/V_{1mA}	2.47	2.41	2.38	2.33	2.40
V'_{1mA} [V]	485	481	474	469	448
ΔV_{1mA} [%]	-4.15	-2.24	-2.06	-1.67	-2.61

표. 2는 최대 서지전류를 인가했을 때의 제한전압 특성 및 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 최대 서지 전류는 6200A/cm²[8/20 μ s]의 파형을 바리스터에 인가하여 이때 바리스터에 걸리는 전압을 측정하였고, 서지 인가 시험 후, 다시 바리스터 전압을 측정하여 바리스터 전압 변화율을 계산하였다. 서지시험결과, glass-frit이 0.03wt% 첨가된 시편이 가장 우수한 제한전압 특성 및 바리스터 전압 변화율을 나타내었고, 이때, 제한전압비는 2.44, 바리스터 전압 변화율 ΔV_{1mA} 는 -1.67%였다.

4. 결론

본 연구에서는 glass-frit을 첨가하여 바리스터의 전기적 특성에 관한 연구를 하였다. 소결밀도는 0.03wt%를 첨가한 시편이 5.94g/cm³로 가장 높았으며, 미세구조 분석결과 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 8.6 μ m에서 10 μ m로 증가하였다. 전기적 특성 시험결과 바리스터 전압은 506V에서 첨가량이 증가함에 따라 460V까지 선형적으로 감소하였다. 비직선계수 α 는 0.03wt%의 glass-frit이 첨가되었을 때, 83의 최고값을 나타내었고, 누설전류는 첨가량에 의해 변화하지 않았다. 제한전압특성 측정결과 0.03wt%를 첨가한 경우 가장 우수한 1.41의 제한전압비를 나타내었고, 6200A의 고전류 충격시험결과 제한전압비 2.33, 바리스터 전압 변화율 -1.67%로 가장 우수한 특성을 나타내, glass-frit을 적절하게 선정 및 첨가하면 바리스터 전기적 특성의 향상을 꾀할 수 있다고 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] G. S Snow et al., "Characterization 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] B. S. Chiou et al, "Thermal and Electrical Stability of AnO Varistors with Glass Additives." J. E. M. vol. 19, No. 12, pp. 1339, 1980.
- [6] IEC 60099, Surge Arrestor - Part 7. 2004.