

## Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 ZnO Varistor의 전기적 특성

### Electrical Properties of ZnO Varistors with Variation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

조현무<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>

(Hyun-Moo Cho<sup>1</sup> and Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

ZnO varistor ceramics which were fabricated with variation of added of 0.5~1.0 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, were sintered at 1150 °C. In the specimen added 0.7 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sintered density was 6.03 g/cm<sup>3</sup> and electrical properties were superior to any other compositions. The nonlinear coefficient  $\alpha$  and clamping voltage ratio were 83 and 1.35, respectively. But, endurance surge current in the specimen added 0.5 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was 7000 A/cm<sup>2</sup>, and deviation of varistor voltage was  $\Delta$ -3.23 %. As P.C.T and T.C.T environmental test were succeed in all specimens, and deviation of varistor voltage in the specimen added 0.6 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was  $\Delta$ -0.81 %. All specimens showed good leakage current property on the High Temperature Continuous Load Test(HTCLT) for 1000 hr at 85 °C and variation rate of the varistor voltage below  $\Delta$ -2.0 %.

**Key Words** : Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nonlinear coefficient, P. C. T, T. C. T, Endurance surge current, High temperature continuous load test

#### 1. 서론

바리스터는 Voltage Variable Resistor의 약어로써, 전압 변화에 따라 전기적 저항이 비선형적으로 변하는 전기전자 소자의 총칭이다. 특히, ZnO 바리스터는 제조하기 쉽고, 빠른 응답성, 높은 서지 내량, 다양한 사용 전압범위 등 많은 장점을 가지고 있어, 최근까지 폭넓은 연구가 이루어져 오고 있다 [1-5]. 한편, 현대의 산업사회는 반도체 IC를 이용한 장비의 대폭적인 수요 증가로 인하여 점점 소형, 고성능화가 진행되고 있는데, 이들 반도체 IC는 정전기, 과전압 등에 매우 취약한 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점은 바리스터를 이용하여 과

전압, 정전기 등으로부터 장비의 소손, 오동작 등을 보호하고, 기기의 안정된 동작을 시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 피뢰기, 전원장치, 철로 신호장치, 각종 릴레이, 수도 타설시 낙뢰 보호용 등으로 그 이용이 증대되고 있으므로, 고성능, 고신뢰성을 가지는 바리스터의 개발이 시급하다. 최근까지의 바리스터에 관한 연구는 저전류 영역에서의 전기적 특성, 각종 첨가물을 첨가하여 특성 개선에 관한 내용이며[6-9], 부하시험을 제외한 내환경 시험, 내열성 시험 등의 신뢰성에 관한 연구는 현재까지 매우 미흡한 실정이다. 국제 시험규격 [10-13]에서는 각종 전자 소자의 내환경 시험, 내부하 시험, 내열성 시험 등이 명시되어 있으며, 소정의 전기적 특성은 만족하더라도, 신뢰성 시험을 거치지 않으면, 품질을 보증하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 소결밀도와 비직선계수, 서지전류 내량 및 신뢰성을 향상시키기 위하여 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량을 변화시키고, 첨가량에 따른 전기적 특성, 신뢰성에 관한 연구를 하였다.

1. 서남대학교 전기전자공학부  
(전북 남원시 광덕동 720)

a. Corresponding Author : lsgap@seonam.ac.kr

접수일자 : 2004. 8. 23.

1차 심사 : 2004. 9. 14

심사완료 : 2004. 10. 15

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

ZnO 바리스터를 제조하기 위한 출발원료는 1급 시약을 이용하였다. 다음의 조성식  $(98.1-x)\text{ZnO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{Co}_3\text{O}_4-1.0\text{Sb}_2\text{O}_3-0.2\text{NiO}-0.1\text{Cr}_2\text{O}_3-0.1\text{Nd}_2\text{O}_3(x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0)$ 을 이용하여 0.0001 g의 오차범위로 정확히 평량하였고, 증류수를 분산 매로서 이용하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24 h 혼합·분쇄하였다. 그후, Spray-Dryer에서 열풍 온도 220 °C, 배풍 온도 100 °C, atomizer speed 9000RPM의 조건으로 구형의 과립으로 조립하였다. 조립한 과립을 12 ϕ 원통형 금형에 1.2 g씩 넣고, 800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150 °C에서 2 hr동안 소결하였다. 또한, 시편의 양면에 8.5 ϕ의 실크스크린으로 은 전극을 도포하고, 600 °C에서 15분간 열처리하여 음성접촉이 되도록 하였다. 또, 전기적 특성과 신뢰성 특성을 측정하기 위하여 230 °C ± 5 °C에서 납땜을 하여 리드와이어를 부착시켰으며, 또한, 외부와 절연시키기 위하여 범용 에폭시 분말로 코팅한 후, 2시간동안 경화시켰다.

### 2.2 구조적 특성

제조된 샘플은 아르키메데스법을 이용하여 소결 밀도를 계산하였으며, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 평균 결정립 크기를 측정하였다.

### 2.3 전기적 특성

제조된 시편은 Keithley 237로 전류밀도를 변화시켜 바리스터 전압과 바리스터 동작 전압(82 %의 바리스터 전압)을 인가하여 누설전류를 측정하였고, 식 (1)을 이용하여 비직선계수  $\alpha$ 를 구하였다.

$$\alpha = \frac{\log I_{1mA} - \log I_{0.1mA}}{\log V_{1mA} - \log V_{0.1mA}} \quad (1)$$

고전류 영역에서는 Keytek사 서지 시험기로 8/20 μs의 전류 파형을 인가하여 제한 전압비의 측정 및 고전류 충격실험을 진행하였다. 고전류 충격 시험은 IEC 규격에 따라 최대 서지 전류를 측정하였다[12].

### 2.4 신뢰성 시험

제조된 시편의 신뢰성 시험은 고온연속부하시험, 열충격 시험, 가압 시험을 수행하였다. 고온연

속부하시험은 85 °C ± 1 °C의 오븐에서 바리스터 전압의 82 %를 인가하여 1000 hr동안 진행하여 누설전류의 변화와 바리스터의 전압변화를 조사하였다. 열충격 시험은 -40 °C/30 min → 상온/15 min → 125 °C/30 min → 상온/15 min을 1회로 하여 100 회까지 진행하고, 가압 시험은 121 °C, 2 atm, 100 % RH 상태에서 10, 24, 48, 96 hr동안 진행하여 바리스터의 전압변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 소결 밀도를 나타낸 것이다. 0.7 mol% 첨가되었을 때, 가장 높은 6.03 g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도를 나타내었고, 그 이상 첨가할 경우, 다시 감소하는 특성을 나타내었다.

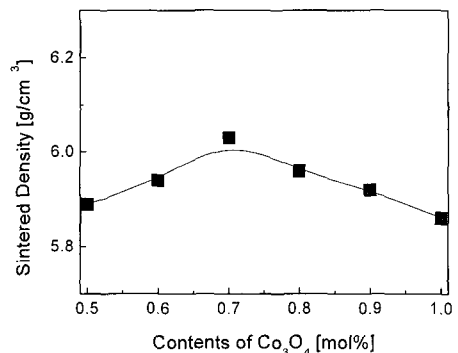


그림 1. 시편의 소결 밀도.

Fig. 1. Sintered density of ZnO varistors with variation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

그림 2는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 소결밀도가 가장 좋은 0.7 mol%의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 첨가된 조성의 표면미세구조가 가장 균일한 미세구조 분포를 나타내었다. 이는 소결밀도가 증가함에 따라, 입성장이 균일하게 일어나 치밀한 구조가 되면서 미세구조가 균일하게 된 것으로 사료된다.

그림 3은 소성된 시편의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. 평균 결정립 크기는 0.7 mol% 첨가된 조성에서 가장 큰 16.2 μm를 나타내었고, 1.0 mol% 첨가된 조성에서 가장 작은 14.3 μm의 크기를 나타내었다.

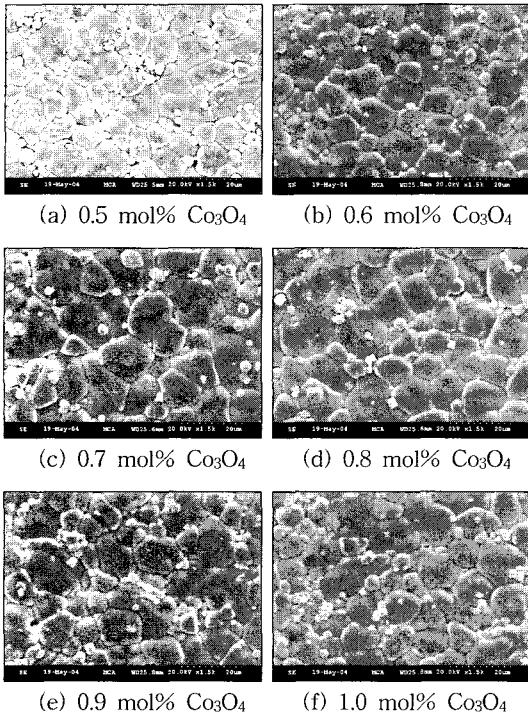


그림 2.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  첨가량에 따른 표면 미세구조.  
 Fig. 2. Surface microstructure of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

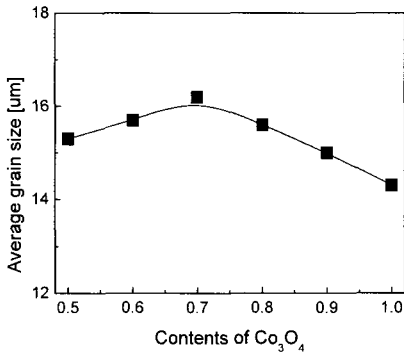


그림 3. 시편의 평균 결정립 크기.  
 Fig. 3. Average grain size of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

그림 4는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  첨가량 변화에 따른 1 mA/cm<sup>2</sup>, 0.1 mA/cm<sup>2</sup>에서의 바리스터 전압 및 단위두께당 바리스터 전압을 나타낸 것이다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 0.7 mol%가 첨가되었을 때, 가장 낮은 바리스터 전압을 나

타내었으며, 그 이상 첨가되면 다시 증가하였다. 이는 0.7 mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가되었을 때, 소결밀도 및 결정립의 크기가 증가하여 바리스터 전압이 낮아지게 된 것으로 사료되며, 그 이상 첨가되면 소결밀도와 결정립의 크기를 감소되기 때문에 바리스터 전압이 증가하는 사료된다. 따라서 가장 적절한  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량은 0.6~0.7 mol%로 사료된다.

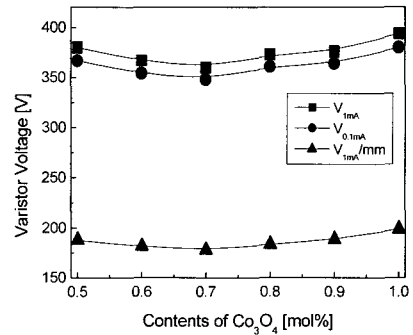


그림 4. 시편의 바리스터 전압.  
 Fig. 4. Varistor voltage of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

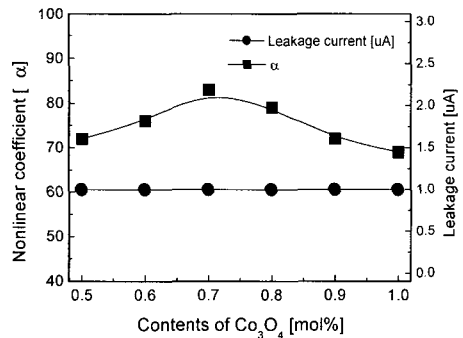


그림 5. 시편의 비직선계수와 누설전류.  
 Fig. 5.  $\alpha$  and  $I_L$  of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

그림 5는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  첨가량에 따른 누설전류와 비직선계수를 나타낸 것이다. 비직선 계수는 0.7 mol%가 첨가된 조성이 가장 우수한 83의 값을 나타내었으며, 누설전류는 1  $\mu\text{A}$  미만의 특성을 나타내었다. 이는 소결밀도가 증가함에 따라 유효 결정립계가 증가되어 비직선계수가 증가한 것으로 사료된다. 한편, 바리스터의 비선형계수  $\alpha$ 가 높으면 누설

전류가 작고, 제한전압이 낮아지게 된다. 바리스터의 누설전류에 영향을 미치는 요인을 크게 나누면 조성에 의한 것, 소성 후, 600 °C 부근에서의 냉각 속도, soldering 후 잔류 flux등에 의해 좌우되며, 급격한 냉각속도는 비선형계수  $\alpha$ 를 저하시키는데 매우 큰 영향을 미치므로, 소성 후, 냉각시 냉각속도를 주의해야 한다. 본 연구에서 바리스터의 누설전류와 비직선계수는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량에 의해 결정되었다.

그림 6은  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량에 따른 제한 전압비를 측정된 결과이다. 제한 전압비는 일정 전류를 바리스터에 흘렸을 때, 바리스터의 양단에 걸리는 전압과 바리스터 전압의 비를 나타내는 것으로, 실제 회로에 대한 보호 능력을 나타내는 요소이며, 비율이 낮을수록 우수한 회로 보호 능력을 나타낸다. 본 연구에서는 기준으로서 모든 시편에 25 A의 전류를 8/20  $\mu\text{s}$ 의 서지 파형을 인가하여 바리스터 양단에 걸리는 전압을 측정하여 제한전압을 구하였다. 제한 전압비를 측정된 결과  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 0.7 mol% 첨가된 조성에서 가장 우수한 1.35의 우수한 특성을 나타내었다.

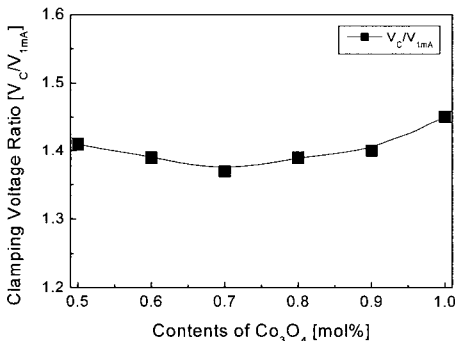


그림 6. 시편의 제한전압비.  
Fig. 6. Clamping voltage ratio of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

그림 7은 8/20  $\mu\text{s}$ 의 파형을 가지는 서지 전류를 인가한 후, 최대 서지 전류값과 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 변화율이 낮을수록 우수한 서지 내량을 가지게 되며, 장수명, 서지에 대한 고신뢰성을 나타낸다. 최대 서지 내량 시험결과 최대 서지 전류를 인가한 후, 0.5 mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가된 조성이  $\Delta$ -3.23 %의 varistor 전압 변화율을 나

타내 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 0.8 mol% 첨가된 조성에서  $\Delta$ -6.83 %의 최대 변화율을 나타내었다.

표 1은 시편의 가압 시험(Pressure Cooking Test : P.C.T) 결과이다. 시험은 시편을 121 °C, 2 atm, 100 % RH 상태에서 5, 10, 24, 48, 96 시간 방치 후  $V_{1mA}$ (V)와 varistor 전압의 변화율( $\Delta\%$ ) 측정하였다. 규정된 기준 시험 시간은 12 hr이며, 이때, varistor 전압 변화율은  $\pm 5$  % 이내여야 한다. 시험 결과 0.6 mol% 첨가된 조성이 가장 우수한  $\Delta$ -0.53 %의 변화율을 나타내었으며, 그 이상 첨가된 경우에는 변화율이 증가하였다.

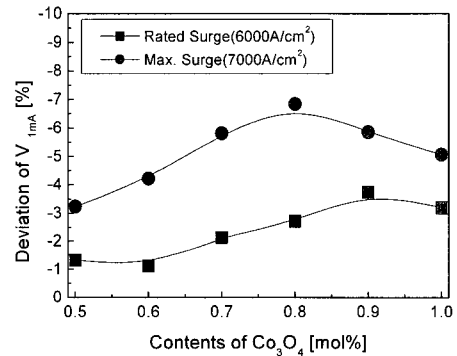


그림 7. 시편의 서지내량 측정 결과.  
Fig. 7. Deviation of varistors voltage with surge current of ZnO varistors.

표 1. 시편의 P.C.T 결과.  
Table 1. P.C.T of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

| 시간<br>첨가량 | 시간  |      |       |       |       | $\Delta V_{1mA}(\%)$ |
|-----------|-----|------|-------|-------|-------|----------------------|
|           | 초기  | 5 hr | 12 hr | 24 hr | 48 hr |                      |
| 0.5       | 380 | 380  | 379   | 377   | 377   | -1.085               |
| 0.6       | 367 | 367  | 366   | 366   | 365   | -0.53                |
| 0.7       | 360 | 360  | 360   | 359   | 358   | -0.55                |
| 0.8       | 373 | 373  | 372   | 371   | 370   | -0.81                |
| 0.9       | 376 | 376  | 375   | 374   | 372   | -1.06                |
| 1.0       | 394 | 394  | 393   | 393   | 392   | -1.01                |

표 2. T.S.T 시험 후 바리스터 전압 변화율.

Table 2. Deviation of varistor voltage after thermal shock test.

| 첨가량<br>구분            | 0.5  | 0.6  | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 1.0  |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Before               | 429  | 425  | 428  | 431  | 433  | 436  |
| After                | 423  | 423  | 425  | 428  | 429  | 431  |
| $\Delta V_{1mA}(\%)$ | -1.3 | -0.4 | -0.7 | -0.6 | -0.9 | -1.1 |

표 2는 시편의 열충격 시험(Thermal Shock Test : T.S.T) 후 바리스터 전압의 변화율을 측정 한 결과이다. 시험은  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min} \rightarrow$  상온/15 min  $\rightarrow 125\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min} \rightarrow$  상온/15 min을 1cycle로 하여 100 cycle까지 진행하였다. 시험 기준은 5 cycle이며, 특히 열충격 시험이 진행되는 동안 외장재의 crack, 또는 변형이 없어야 하며, 시험 후, 전압 변화율은  $\pm 5\%$  이내여야 한다. Epoxy coating시, 충분한 경화시간, 적절한 도장재의 선택으로 시험 진행도중 crack과 외장재의 변형은 발생하지 않았다. 또한, 모든 조성에서 시험 후, 바리스터 전압변화율이  $\Delta -1.3\%$  이내의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 8은 고온연속부하시험에 따른 시간 경과별 누설전류의 변화를 측정한 결과이다. 시험은  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 varistor 전압의 0.82% DC 전압을 인가하여 1000 hr동안 진행하며, 시험 후, varistor 전압의 변화율은  $\pm 10\%$  이내여야 한다. 시험 결과, 0.5 mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가된 조성은 시간이 경과함에 따라 누설전류가 계속 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.6 mol% 이상 첨가된 조성에서는 시간의 경과에 따라 안정적인 누설전류 변화를 나타내었다. 0.6 mol%가 첨가된 샘플이 고온연속부하시험시 가장 우수한 누설전류 특성을 나타내었다.

표 3은 고온부하연속시험 후, 바리스터의 전압 변화율을 측정 한 결과이다. 모든 조성에서 규정된 값을 만족하는 전압 변화율을 나타내었으나, 그중  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 0.6 mol% 첨가된 조성에서 시험 후 varistor 전압변화율이  $\Delta -0.7\%$ 로 가장 우수한 특성을 나타내었고, 0.5 mol%가 첨가된 조성의 varistor 전압변화율은  $\Delta -2.0\%$ 로 가장 높았다. 특히 누설전류는 회로의 소비전력과 밀접한 관계가 있으므로, 가급적이면 누설전류가 낮은 바리스터를 사용해야 소비전력을 줄일 수 있다.

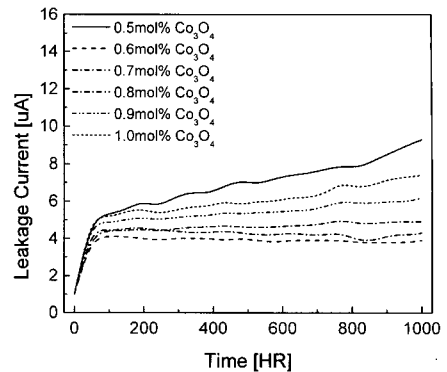


그림 8. 시편의 고온부하시험 결과.

Fig. 8. High Temperature Load Test result of ZnO varistors with variation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

표 3. 고온부하시험 후 바리스터 전압 변화율.

Table 3. Deviation of varistor voltage after high temp. and load test.

| 첨가량<br>구분            | 0.5  | 0.6  | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 1.0  |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 시험 전                 | 432  | 428  | 426  | 429  | 431  | 433  |
| 시험 후                 | 423  | 425  | 422  | 424  | 425  | 426  |
| $\Delta V_{1mA}(\%)$ | -2.0 | -0.7 | -0.9 | -1.1 | -1.3 | -1.6 |

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  첨가량 변화를 통한 ZnO varistor의 구조적, 전기적 특성 및 신뢰성 시험을 진행하였다. 미세구조 측정 결과  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 0.7 mol% 첨가된 시편의 평균 결정립 크기는  $16.2\text{ }\mu\text{m}$ 의 값을 나타내었고, 1.0 mol% 첨가된 시편은  $14.3\text{ }\mu\text{m}$ 의 값을 나타내었다. 또한 0.7mol% 첨가된 시편의 소결밀도가  $6.03\text{ g/cm}^3$ 로 가장 높았으며, 비직선 계수  $\alpha$ 는 83, 제한전압비 1.35의 가장 우수한 특성을 나타내었다. 서지 전류 충격 시험결과 0.5 mol% 첨가된 조성이 가장 우수한  $\Delta -3.23\%$ 의 변화율을 나타내었다. 신뢰성 시험으로서 열충격 시험 및 가압 시험을 진행한 결과, 모든 조성에서 우수한 특성을 나타내었으나 0.6 mol%의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 첨가된 조성이 열충격 시험 후 변화율  $\Delta -0.53\%$ , 가압 시험 후 변화율  $\Delta -0.4\%$ 로 가장 우수하였으며, 또한, 고온부하시험 결과, 고온에서도 가장 우

수한 누설전류특성 및 바리스터 전압 변화율  $\Delta$ -0.7 %의 전압변화율을 나타내었다.

### 참고 문헌

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- [2] J. J. Lee, K. O'Brien, and M. S. Cooper, "Second-breakdown characteristics of metal-oxide varistors", J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 3, p. 1252, 1977.
- [3] K. Sato, Y. Takada, H. Maekawa, M. Otokake, and S. Tominaga, "Electrical conduction of ZnO varistors under continuous dc stress", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, Co. 5, p. 909, 1980.
- [4] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と試験評價法", 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [5] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa. "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 16, No. 8, p. 1361, 1977.
- [6] 남춘우, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세 구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [7] 한세원, 조한구, 강형부, "ZnO 바리스터에서 첨가물이 쌍정에 미치는 영향", 전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, p. 1057, 2001.
- [8] C. W. Nham, "ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based-ceramic varistors with high stability of nonlinear properties", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 21, No. 3, p. 201, 2002.
- [9] 남춘우, 박종아, 김명준, 유대훈, "소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 제한전압특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 8호, p. 835, 2004.
- [10] IEC 60068, Part. No. 2, "Environmental Test", 1982.
- [11] IEC 61000-4-5 Standard 1.2/50  $\mu$ s - 8/20  $\mu$ s voltage-current combination pulse.
- [12] IEC 60060 High-voltage test techniques - Measuring systems.
- [13] IEC 1000-4-series, Electromagnetic Compatibility.