

## 소결온도에 따른 ZnO 바리스터의 내환경 특성

### Environmental Properties of ZnO Varistors with Variation of Sintering Temperature

이성갑<sup>1</sup>, 조현무<sup>2,a</sup>, 이종덕<sup>2</sup>, 박상만<sup>2</sup>

(Sung-Gap Lee<sup>1</sup>, Hyun-Moo Cho<sup>2,a</sup>, Jong-Deok Lee<sup>2</sup>, and Sang-Man Park<sup>2</sup>)

#### Abstract

ZnO varistor ceramics added a glass-frit 0.03 wt% were fabricated with variation of sintering temperature. The sintering temperature and time were 1125 °C~1200 °C and 2 h. The average grain sizes increased and the varistor voltage decreased with increasing the sintering temperature. The values of the specimen sintered at 1200 °C were 23.7 μm and 329 V, respectively. The leakage current of all specimens was less than 1 μA at DC 82 % of varistor voltage. The clamping voltage ratio of the specimen sintered at 1175 °C was 1.37. The endurance of surge current and the deviation of varistor voltage of the specimen sintered at 1175 °C were 6400 A/cm<sup>2</sup> and Δ-2.81 %, respectively. After the High Temperature Load Test(HTLT) at 85 °C for 1000 h, the specimen sintered at 1175 °C showed the lowest deviation of varistor voltage of Δ-1.92 %.

**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 [1-3]. 특히 입계의 전압 비의존성을 이용하므로 소결조건에 의해 바리스터 전압, 비직선계수 α, 누설전류, 제한전압 특성 등의 제반 특성이 변화하기 때문에 적절한 온도에서의 소결, 바리스터의 특성을 향상시키기 위한 회토류 산화물 등의 첨가 등으로 미세구조와 전기적 특성을 제어하게 된다.

그러나, 회토류 산화물 등은 비직선계수를 높게 만들 수 있고, 전기적으로 뛰어난 특성을 나타내게

하는 반면, 용점이 높아 소결온도를 높게 되며, 이에 따라 용점이 낮은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발(865 °C 부근)을 고려해야 한다[4]. 따라서 낮은 소결온도에서도 뛰어난 전기적 특성을 발현할 수 있도록 glass-frit과 같은 소결조제를 첨가하여 소결온도를 낮추고 바리스터의 전기적 특성은 향상시키려는 연구가 이루어지고 있다[5-11].

따라서, 본 연구에서는 glass-frit을 첨가하여 바리스터의 최적 소결조건을 선정함과 동시에 전기적 특성의 안정성을 조사하고[12-14] 고전류 영역과 바리스터의 내환경 특성[15-18]을 증대시키기 위하여, 소결온도에 따른 바리스터의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

1. 국립 경상대학교 세라믹공학과

2. 서남대학교 전기전자공학부

(전북 남원시 광치동 720)

a. Corresponding Author : turtle7303@hanmail.net

접수일자 : 2005. 8. 24

1차 심사 : 2005. 9. 20

심사완료 : 2005. 10. 10

#### 2. 실험

##### 2.1 실험방법

본 연구에서 ZnO 바리스터를 제조하기 위한 기본조성식은  $97.5\text{ZnO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3-0.6\text{Co}_3\text{O}_4-1.0\text{Sb}_2\text{O}_3-$

0.2NiO-0.1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 여기에 소결조제로 0.03 wt%의 glass-frit를 첨가하였고, 출발원료는 1급 시약을 이용하였다. 시약은 전자저울을 이용하여 10<sup>-4</sup> g의 오차로 칭량하였다. 첨가한 glass-frit은 연화점 493 °C인 Si-Mg-Al-V계 이다. 분산매는 탈이온수를 이용하였다. 이외에 바인더, 분산제, 가스제, 소포제 등 유기물을 적절하게 첨가하여 폴리프로필렌 용기에 넣어 지르코니아볼로 24시간 혼합·분쇄하였다. 그 후, 열풍건조기에서 열풍 온도 220 °C, 배풍온도 100 °C, atomizer speed 8300RPM의 조건으로 구형의 과립으로 조립하였다. 제조된 과립을 12 Φ 원통형 금형에 1.2 g씩 넣고, 850 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150 °C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5 Φ의 스크린(230 mesh)을 이용하여 전극을 도포하고, 570 °C에서 15분간 열처리하여 음성 접촉이 되도록 하였다. 전기적 특성의 측정과 신뢰성 시험을 진행하기 위하여 납조 온도를 220 °C±5 °C하고, 담금법에 의해 납땀을 진행하여 리드와이어를 부착시켰다. 그 후, 외부와 절연시키기 위하여 범용 에폭시 분말로 5회 코팅한 후 160 °C의 오븐에서 2시간동안 충분히 경화시켰다.

### 2.2 구조적 전기적 특성

구조적 특성을 측정하기 위하여 소성된 시편을 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 계산하였으며, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하고 평균 결정립 크기를 계산하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 제조된 시편을 Keithley 237로 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>에서 10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup>까지 전류 밀도를 변화시켜 V-I 특성곡선을 측정하였고, 식 (1)을 이용하여 비직선계수 α를 구하였다. 누설전류는 바리스터 동작 전압(DC 82%의 바리스터 전압)을 인가하여 누설전류를 측정하였다.

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

고전류 영역에서는 Keytek사 서지 시험기를 이용하여 8/20 μs의 서지 전류 파형을 인가하여 제한 전압비를 측정하고, 고전류 충격시험을 진행하였다. 고전류 충격시험은 IEC 규격에 따라 최대 서지 전류를 측정하였다.

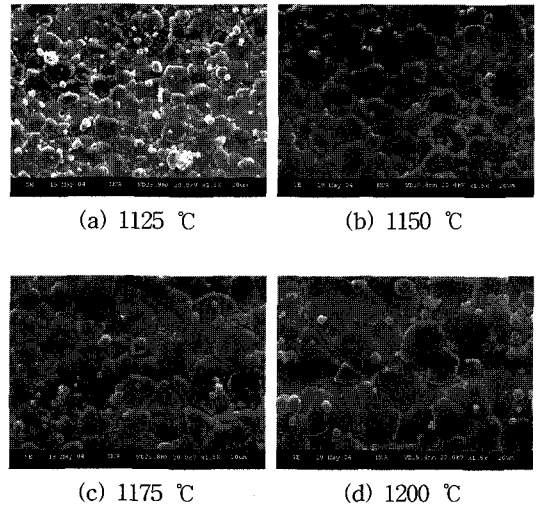


그림 1. 소결온도에 따른 표면 미세구조.

Fig. 1. Surface microstructure of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

### 2.3 신뢰성 시험

신뢰성 시험으로서는 고온연속부하시험을 진행하였다. 고온연속부하시험은 85 °C±1 °C의 오븐에서 바리스터 전압의 82%에 해당하는 DC 전압을 인가하여 1000시간 동안 진행하여 누설전류의 변화와 시험 전후 바리스터의 전압변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결 온도 변화에 따른 시편의 표면 SEM 이미지이다. 소결 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 용점이 낮은 glass-frit이 액상을 형성하여 고상반응을 촉진시킴에 따라 결정립 크기가 증가함을 볼 수 있었으며, 이로 인해 varistor의 전압이 감소함을 유추할 수 있다.

그림 2는 소결 온도에 따른 시편의 평균 결정립 크기의 변화를 나타낸 것이다. 그림 1에서 알 수 있듯이 소결 온도가 높아질수록 평균 결정립의 크기가 증가하였다. 소결 온도가 1125 °C에서 소결한 시편의 경우 10.4 μm의 크기를 나타내었으며, 소결 온도가 증가할수록 선형적으로 증가하여 1200 °C에서 소결한 시편의 경우 평균 결정립 크기는 23.7 μm의 크기를 나타내었다.

그림 3은 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도

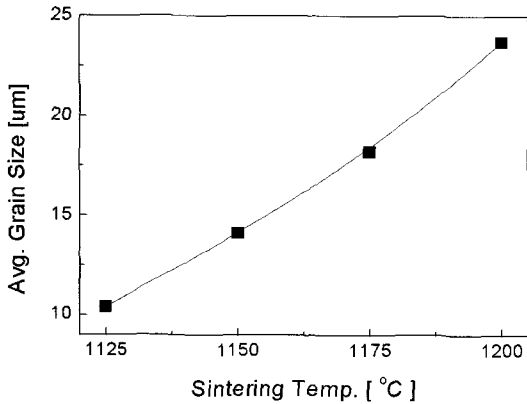


그림 2. 소결 온도에 따른 결정립 크기의 변화.  
Fig. 2. Avg. grain size of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

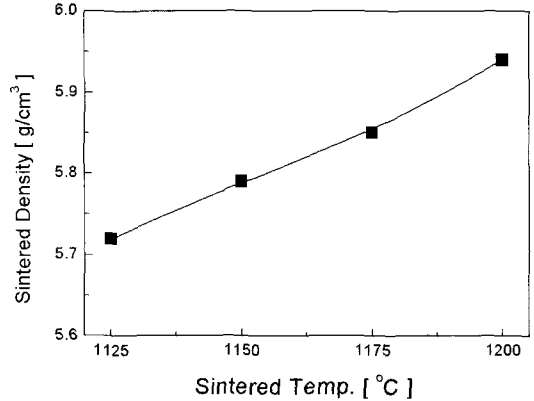


그림 3. 소결 온도에 따른 소결 밀도의 변화.  
Fig. 3. Sintered density of ZnO varistors with variation of sintered temperature.

가 높아질수록 소결밀도는 증가하였다. 이는 고상 반응의 촉진에 따라 결정립의 크기가 커져 보다 치밀하게 소결된 것에 기인된 것으로 사료되며, 1125 °C에서 소결된 시편의 경우 5.72 g/cm³를 나타내었으며, 1200 °C에서 소결된 시편의 경우 가장 높은 5.94 g/cm³의 소결밀도를 나타내었다. 소결밀도가 증가함에 따라 서지 전류 내량이 향상될 것을 유추할 수 있다. 내부 기공은 서지가 바리스터에 침입하면 도전경로를 비직선적으로 만들기 때문에 전류 집중현상으로 서지 전류 내량의 저하를 가져오게 된다.

그림 4는 제조된 시편의 전류밀도 변화에 따른 V-I 특성곡선을 나타낸 것이다. 소결 온도가 높아짐에 따라 고상 반응에 따라 평균 결정립 크기가 선형적으로 증가함에 따라 바리스터 전압 또한 선형적으로 감소하게 됨을 유추할 수 있다. 이는 같은 두께에서 결정립의 크기가 증가하게 되면, 바리스터 전압이 결정되는 결정립 수의 감소에 기인한 것이다.

전류밀도를 변화시켜 전류-전압 특성곡선을 측정한 결과 모든 시편에서 전류밀도  $9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \sim 7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  부근에서 꺾이는 부분이 급격하여 우수한 비직선계수를 나타냄을 예측할 수 있다.

그림 5는 제조된 시편의 비직선계수 및 누설전류를 나타낸 것이다. 누설전류는 모든 시편에 DC 82 %의 바리스터 전압을 인가하여 그때 바리스터에 흐르는 전류로 계산하였으며, 모든 시편에서의

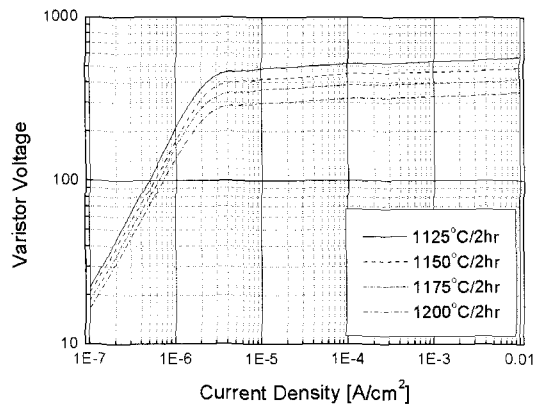


그림 4. 소결 온도에 따른 V-I 특성곡선.  
Fig. 4. V-I characteristics of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

누설전류는 모두 1 µA 미만의 값을 나타내었다. 식 1에 의해 계산된 비직선계수는 소결온도가 높아질수록 증가하여 1175 °C에서 소결한 시편이 82로 가장 높았으며, 1200 °C에서 소결한 시편의 경우 다시 75로 낮아지는 특성을 나타내었다.

표 1은 저전류하에서의 제한전압 특성을 나타낸 것이다. 제한전압을 측정하기 위하여 25 A의 8/20 µs 서지 파형을 바리스터에 흘려 그때, 바리스터 양단에 걸리는 전압을 측정하고, 바리스터 전압으로 나누어 제한전압비율을 구하였다. 이 제한전압

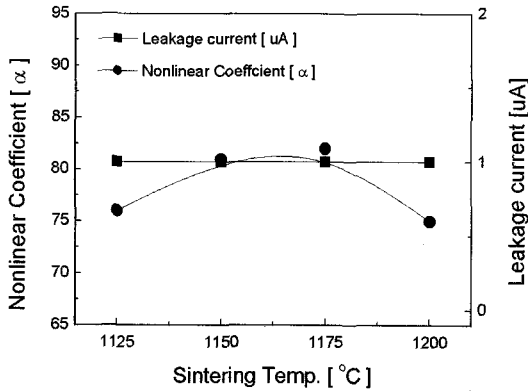


그림 5. 제조된 시편의 비직선계수 및 누설전류.  
 Fig. 5.  $\alpha$  and  $I_L$  of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

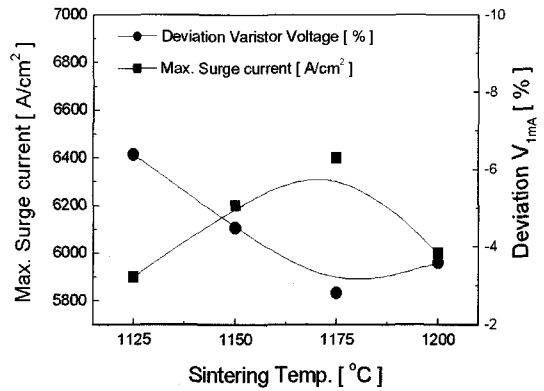


그림 6. 서지내량 측정 결과.  
 Fig. 6. Deviation of ZnO varistors voltage and surge current with variation of sintering temperature.

표 1. 저전류 영역에서의 제한전압 특성.  
 Table 1. Clamping voltage properties on leakage current region of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

소결온도 구분	1125 °C	1150 °C	1175 °C	1200 °C
$V_{1mA}[V]$	538	465	397	329
$V_c[V]$	760	648	544	464
$V_c/V_{1mA}$	1.41	1.39	1.37	1.41

표 2. 고전류 영역에서의 제한전압 특성.  
 Table 2. Clamping voltage properties on upturn region of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

소결온도 구분	1125 °C	1150 °C	1175 °C	1200 °C
$V_{1mA}[V]$	532	468	391	334
$V_c[V]$	1336	1152	944	816
$V_c/V_{1mA}$	2.51	2.47	2.41	2.44

으로 바리스터가 회로를 보호할 수 있는 능력을 가능하게 되며, 제한 전압비가 낮을수록 탁월한 회로 보호 능력을 나타내게 된다. 1175 °C에서 소결한 시편이 기준 서지 전류에서의 제한전압비가 1.37로 가장 우수하여 회로 보호능력이 가장 우수할 것으로 판단된다.

그림 6은 소결온도에 따라 제조된 시편의 최대 서지 내량 및 서지 인가 후 바리스터 전압 변화율을 나타낸 것이다. 바리스터 전압 변화율은 서지 인가 후 상온에서 두 시간 방치하고 측정하였다. 일반적으로 서지 인가 후 바리스터 전압변화율은  $\pm 10\%$  이내여야 한다. 측정 결과, 1175 °C에서 소결된 시편이 가장 우수한 6400 A/cm<sup>2</sup>의 서지 내량을 보였으며, 이때 바리스터 전압 변화율  $\Delta V'_{1mA}$ 의 값은 -2.81 %를 나타내었다.

표 2는 그림 6의 최대 서지 전류를 바리스터에 인가했을 때, 바리스터에 걸리는 전압을 측정한 결과이다. 표 1에 나타낸 결과와 같이 1175 °C에서 소결한 시편이 최대 서지 6400 A/cm<sup>2</sup>를 인가하였을 때, 2.47의 제한전압비를 나타내어 가장 우수한 전압 제한 특성을 나타내었다. 이는 소결온도가 높아짐에 따라 내부 기공이 감소되고, 소결밀도가 증가하여 도전경로의 단축에 기인된 것이다. 그러나, 1200 °C에서 소결된 시편의 경우 소결밀도가 증가함에도 불구하고 전기적 특성의 저하를 가져온 것은 주로 입계층에서 존재하는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발이 증가함에 따라 특성의 저하가 나타난 것으로 사료된다.

그림 7은 고온연속부하시험에 따른 시간 경과별 누설전류의 변화를 측정하는 것이다. 시험은 85 °C  $\pm 1$  °C의 오븐에서 바리스터 전압의 82 %에 해당하는

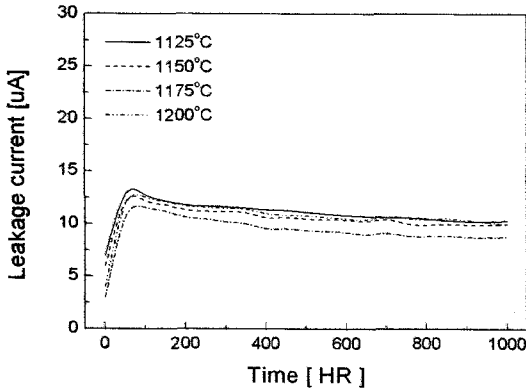


그림 7. 고온부하시험결과.

Fig. 7. High temperature load test(HTLT) of ZnO varistors with variation of sintering temperature.

표 3. 고온부하시험 후 바리스터 전압 변화율.  
Table 3. Deviation of varistor voltage after high temperature load test with variation of sintering temperature.

소결온도 구분	1125 °C	1150 °C	1175 °C	1200 °C
$V_{1mA}$	477	471	469	466
$V'_{1mA}$	453	455	460	453
$\Delta V_{1mA}(\%)$	-5.03	-3.40	-1.92	-2.79

DC 전압을 1000 hr 동안 인가하여 진행하였으며, 규격에서는 시험 후, 바리스터 전압의 변화율이  $\pm 10\%$  이내여야 한다. 시험 결과 모든 시편의 경과 시간에 따른 누설전류의 소결온도에 의한 영향은 관찰되지 않았고, 15  $\mu A$  미만의 우수한 누설전류 특성을 나타내었다. 바리스터의 누설전류는 회로 보호용으로 적용시 회로의 소비전력과 밀접한 관계가 있으므로 소비전력을 줄이기 위해서는 누설전류가 낮은 쪽이 유리하다.

표 3은 고온부하시험 후, 바리스터의 전압 변화율을 측정된 결과이다. 시험 중 누설전류 특성은 소결 온도의 영향을 거의 받지 않았으나, 시험 후 바리스터 전압 변화율은 소결 온도의 영향을 받았으며, 1175 °C에서 소결한 시편의 시험 후 바리스터 전압 변화율이 -1.92 %로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 적절한 소성온도 구간을 설정하기 위하여 소성온도를 변화시켜 제조된 ZnO 바리스터의 특성에 대하여 연구하였다. 시편의 미세구조를 관찰한 결과 소결온도가 증가함에 따라 액상반응이 촉진되어 평균 결정립 크기가 10.4  $\mu m$ 에서 23.7  $\mu m$ 로 증가하였다. 전기적 특성 시험 결과 소결온도가 1175 °C인 시편의 비직선계수  $\alpha$ 가 82로 가장 우수하였으며, 모든 시편의 누설전류는 1  $\mu A$  미만의 특성을 나타내었다. 제한전압을 측정된 결과 1175 °C에서 소결한 시편이 1.37로 가장 우수한 제한전압 특성을 나타내었으며, 최대 서지 내량 측정 결과 6400 A/cm<sup>2</sup>의 특성을 나타내었고 최대 서지내량 시험시 제한전압을 측정된 결과 2.41의 제한전압 특성을 나타내었다. 고온부하시험결과 누설전류의 소결온도에 따른 영향은 관찰되지 않았으며, 모든 시편의 누설전류 변화는 15  $\mu A$  미만의 특성을 나타내었다. 그러나 시험 후, 바리스터 전압 변화율은 소결온도의 영향을 받았으며, 1175 °C에서 소결된 시편의 바리스터 전압 변화율이 -1.92 %로 가장 우수하였다.

따라서, 소자 설계시 적절한 소성 온도 및 구간을 감안한다면 우수한 특성을 가지는 디바이스를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] T. K. Gupta, "Application on zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [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. 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.
- [4] K. Jinho, K. Toshio, and T. Yamaguchi, "Effect of bismuth oxide content on the sintering of zinc oxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, p. 1541, 1989.
- [5] 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, No. 5, p. 909, 1980.
- [6] H. H. Hng and K. M. Knowles, "Micro-structure and current-voltage characteristics of multicomponent vanadium-doped zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 10, p. 2455, 2000.
- [7] Y. P. Wang, W. I. Lee, and T. Y. Tseng, "Degradation phenomena of multilayer ZnO-glass varistors studied by deep level transient spectroscopy", J. Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 12, p. 1807, 1996.
- [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] H. Q. Shao, X. H. Gao, and Z. C. Cao, "Effect of annealing on phase structure and degradation of a zinc oxide varistor with Si-additive", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 17, p. 55, 1997.
- [10] 조현무, 이성갑, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가량 변화에 따른 ZnO Varistor의 전기적 특성", 전기전자재료 학회논문지, 17권, 11호, p. 1186, 2004.
- [11] B. S. Chiou and F. W. Jih, "Thermal and electrical stability of ZnO varistors with glass additives", J. E. M., Vol. 19, No. 12, p. 1339, 1980.
- [12] B. S. Shiou and F. W. Jih, "Electrical properties and degradation phenomena of glass-doped ZnO varistors", Br. Ceram. Trans., Vol. 85, p. 118, 1986.
- [13] C. Leach, Z. Ling, and R. Freer, "The effect of sintering temperature variations on the development of electrically active interfaces in zinc oxide vased varistors", J. E. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 2759, 2000.
- [14] P. Duran, J. Tartaj, and C. Moure, "Fully dense, fine grainde, doped zinc oxide varistors with improved nonlinear properties by thermal processing optimization", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86, No. 8, p. 1326, 2003.
- [15] 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.
- [16] IEC 60068, Part. No. 2, "Environmental Test", 1982.
- [17] IEC 61000-4-5 Standard 1.2/50  $\mu$ s - 8/20  $\mu$ s voltage-current combination pulse.
- [18] IEC 60060 High-voltage test techniques - Measuring systems.
- [19] IEC 1000-4-series, Electromagnetic Compatibility.