

ZnO 나노분말로 제조한 Bi계 바리스터의 써지내량 특성

Characteristics on the Surge Capability of Bi-based Varistor Fabricated with ZnO Nano-powder

왕민성^{1,a}, 박춘배¹

(Min-Sung Wang^{1,a} and Choon-Bae Park¹)

Abstract

Bi-based nano-varistors and micro-varistors fabricated with each ZnO nano-powder and micro-powder were studied about characteristics on the surge capability in this study. ZnO nano-varistors were sintered in air at 1050 °C for 2 hr. The voltage-current and residual voltage properties of ZnO nano-varistor were compared with their of ZnO micro-varistor. As a result of these properties, our ZnO nano-varistor has about 3 times at operating voltage as compared with conventional ZnO varistor fabricated with micro-powder and the residual voltage was 8.06 kV at nominal discharge current 10kA in the lightning impulse current test. And then the residual voltage rate 1.72 of our nano-varistor has had better performance than the 1.79 of micro-varistor because ZnO nano-varistor has shown much quick response property because of increasing effective cross-section area. Also, to analysis surge capability took thermal images for pyrexia temperature distribution with each of the varistors after operating varistors. Nano-varistor doesn't have shown local overheating and can confirm accurate temperature grade on the surface of its.

Key Words : ZnO varistor, Nano-powder, Surge capability, Residual voltage

1. 서론

전력계통이 초고압화로 발전해 가면서 뇌서지나 개폐서지에 의한 이상 과전압에 의해 발생하는 전력사고를 미연에 방지하기 위하여 피뢰기의 설치 비중이 점점 높아지고 있으며, 피뢰기를 포함한 송·배전 설비들의 소형화도 함께 요구되고 있다 [1]. 최근 피뢰기의 크기를 더욱 감소시키기 위해 가장 유효한 수단으로서 ZnO 바리스터 소자의 단위두께당 동작전압을 높이고 에너지 내량을 향상시키기 위한 연구들이 외국 유명 제조회사를 중심으로 진행되고 있다[2-4]. 또한, 기존 마이크로분말

바리스터 소자들의 고성능화를 이루기 위해 지금까지 시도되었던 제조공정기술 및 첨가제 개선에 의한 연구의 한계를 극복하기 위해 나노기술과 접목이 시도되고 있으며, 나노분말 제조기술의 발달에 따라 저렴한 ZnO 나노분말이 상용화에 이르고 있는 실정이다[5-6].

ZnO 바리스터의 비선형 특성은 본질적으로 단입계면에 형성된 이중쇼트키장벽에 의해 이루어지고, 열화특성 또한 이 입계면의 산화현상에 주로 기인되는 것으로 알려져 있다[7,8]. 비 균질성 미세구조를 가진 바리스터는 큰 입자들로 연결된 부분에서 전류 집중현상을 가져와 누설전류를 증가시키고 불균일한 전류분포로 인하여 열폭주현상, cracking 현상 및 puncture 현상을 초래하게 된다 [9-11]. 이러한 ZnO 바리스터의 열화 및 파괴현상들을 개선하고 신뢰성 향상을 위해서는 결정립의 균질성, 기공률, 치밀도, 입계특성 등을 향상시켜야 한다. 바리스터 소재 분말로 나노크기의 분말을 사

1. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 344-2)

a. Corresponding Author : peterwms@nate.com

접수일자 : 2006. 7. 26

1차 심사 : 2006. 8. 7

심사완료 : 2006. 8. 16

용함으로써 입자의 균질성 및 치밀도를 향상시키고 기공률을 감소시킬 수 있다[12-15]. 또한, ZnO 바리스터 결정의 입자 지름이 감소되면 단위부피당 입자수가 증가함은 물론 입계의 직렬 연결수가 증가하여 동작전압이 증가하며, 입계의 병렬 연결수가 증가하여 전류가 유입되는 유효 단면적이 증가하게 되므로 단위두께당 동작전압과 에너지내량을 향상시킬 수 있다.

연구자들은 ZnO 나노분말 바리스터의 제조공정 기술과 전기특성에 관한 연구는 이미 발표한바 있으며[12], 본 연구에서는 단위두께당 동작전압을 증가시켜 소형화의 목표를 달성함과 동시에 보호 성능을 결정하는 제한전압특성을 향상시키기 위해 ZnO 나노분말과 마이크로분말을 소재로 한 바리스터 시편을 제조하여 그 특성을 비교 검토하고자 한다. 또한, 에너지내량 특성을 검토하기 위해 소자가 에너지를 흡수하였을 때 소자 표면에서 발생하는 발열 현상을 열화상 카메라로 측정하여 발열 온도 분포상을 검토 분석한다.

2. 실험

2.1 실험 방법

ZnO 바리스터 시편은 평균 분말 크기가 80 nm 이하인 ZnO 나노분말(Sungyung A-T, SG-ZNO 100)과 평균 분말 크기가 300 nm인 ZnO 마이크로분말을 사용하여 표 1과 같이 조성하였다.

나노바리스터 시편의 제조는 일반적인 전자세라믹 제조공정 순서에 의해 제조하였다. 혼합과 분쇄는 48시간 이상 볼-밀을 하였으며, 건조 오븐을 이용하여 80 °C에서 충분히 건조하였다. 건조된 분말은 55 mm 원통형 금형에 넣고 640 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 열처리 조건을 표 2와 같이 350 °C에서 11시간동안 탈바인더(binder burn-out)를 시키고 소결 중 시편에 악영향을 미치는 균열이나 응력과 같은 스트레스를 최소화하기 위해 0.65 °C/min 승온률로 1050 °C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름(∅) 42 mm, 두께(t) 8.0 mm로 연마하였고, 시편의 오믹 접촉을 위한 전극처리 전극의 재료를 실버페이스트로 하였으며, 전극과 시편 사이에 전기적으로나 물리적으로 안정한 접합이 되도록 350 °C에서 15분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편은 연면 절연을 위해 에폭시를 사용하여 코팅한 후, 100 °C에서 5시간동안 건조하였다.

표 1. 시편의 조성비[mol%].

Table 1. The compositions of samples.

| [mol %] | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ZnO | Bi ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₃ | Co ₃ O ₄ | Mn ₂ O ₃ |
| 95.59 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 0.5 |
| Cr ₂ O ₃ | SiO ₂ | ZrO ₂ | NiO | Al ₂ O ₃ |
| 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.2 | 0.01 |

표 2. ZnO 나노파우더 바리스터의 소결 조건.

Table 2. The sintering condition of ZnO nanopowder varistor.

| 조 건 | 온 도 (°C) | 유지시간 (hr) | 승온률 (°C/min) |
|------|-------------|--------------|-----------------|
| 탈바인더 | 350 | 11 | 1.00 |
| 소 결 | 1050 | 2 | 0.65 |

ZnO 마이크로분말 바리스터의 시편은 선행 연구의 제조공정조건과 동일한 방법으로 이루어졌다. 시료 분말은 24시간 동안 불밀·혼합하여 건조한 후 700 °C에서 2시간 동안 하소하였고, 성형 공정을 거쳐 1200 °C에서 2시간 동안 소결하였다[7,8].

2.2 특성 분석

ZnO 나노분말과 마이크로분말로 각각 제작된 시편의 미세구조 분석을 위해 전자현미경(SEM) 분석을 실시하였다. 여기에서, 바리스터 소결체의 결정입자구조를 관찰하기 위해 900 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 SEM 사진을 찍었다.

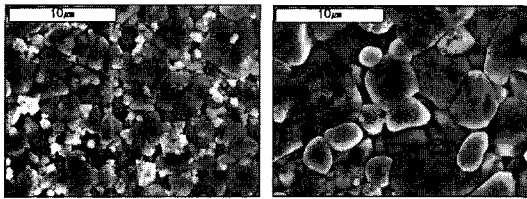
저전류영역에서 전압-전류 특성 분석은 12 kV DC Power Supply와 Multimeter(Keithley 2000) 그리고 Oscilloscope(Tectronix TPS2014)를 이용하여 전류를 10배씩 증가시키며 10 mA까지의 전압을 측정하였다. 또한, 고전류영역에서의 전압-전류 특성은 뇌충격전류 발생장치(High Volt사의 Impulse Current Test System : 150 kA급)를 사용하여 피뢰기 소자의 국제시험규격인 IEC-60099-4에 의거하여 8/20 μs의 파형을 가지는 2.5 kA, 5 kA, 10 kA의 뇌충격전류를 시편에 인가하여 양단간의 제한 전압을 측정하였다[16].

에너지 내량 특성은 에너지 흡수시에 전류집중 현상으로 발생하는 국부과열을 관찰하기 위해 동작전류 이상인 DC 전류 5 mA를 5분간 인가하여 동작시킨 후 소자표면의 발열온도 분포를 열화상 카메라(IRISYS사의 IRI-1001E Thermal Imagers)를 사용하여 측정하였다.

표 3. ZnO 바리스터의 구조적 특성.

Table 3. Structural characteristics of ZnO varistors.

| ZnO 바리스터 | 지름(ϕ) mm | 두께(t) mm | 무게(M) g | 밀도 g/cm ³ |
|-------------|--------------------|-------------|------------|-------------------------|
| 나노 파우더 | 42 | 8 | 63.5 | 5.729 |
| 마이크로 파우더 | 48 | 22 | 222.1 | 5.579 |



(a) ZnO 나노바리스터 (b) ZnO 마이크로바리스터

그림 1. ZnO 바리스터의 미세구조.

Fig. 1. Microstructures of ZnO varistors.

3. 결과 및 고찰

표 3은 ZnO 나노분말과 마이크로분말로 제작한 바리스터 시편의 구조적 특성과 밀도를 비교한 것이다. 나노바리스터의 밀도가 5.729 g/cm³로서 마이크로바리스터의 밀도인 5.579 g/cm³ 보다 더 높게 나타났다. 이것은 결정립이 미세화됨과 동시에 치밀화 되고, 기공 발생을 억제시킨 결과로서 바리스터 내부의 치밀성과 균일성이 향상되어 밀도를 향상시킨 것으로 판단된다.

그림 1은 ZnO 바리스터의 미세구조를 분석하기 위해 표면을 찍은 SEM 사진이다. 시편의 가장 어둡고 큰 입자는 ZnO 결정립을 나타내며, 약간 밝고 조금 작은 입자는 스피넬 상이다[17]. SEM 사진에서 나노바리스터와 마이크로바리스터의 평균 결정립 크기는 선형교차기법에 의해서 계산하였으며, 각각 8.9 μm , 12.58 μm 이었다. 이것은 나노분말이 마이크로분말보다 입자간의 접촉면적이 증대되어 소결온도가 낮아짐에도 불구하고 소결거동이 빠르게 일어나 ZnO 결정입자의 특성 저하 없이 완전한 소결체가 형성된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 나노분말을 사용함으로써 결정입자의 미세

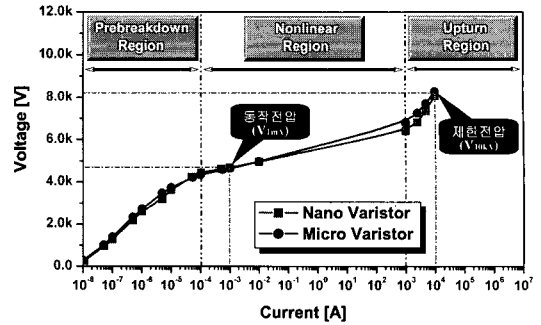


그림 2. ZnO 바리스터의 V-I 특성 곡선.

Fig. 2. V-I characteristic curves of ZnO varistors.

표 4. ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터.

Table 4. V-I characteristic parameters of ZnO varistors.

| ZnO 바리스터 | 단위두께당 동작전압 [V _{1mA/mm}] | 동작 전압 [kV _{1mA}] | 동작개시 전압 [kV _{0.1mA}] | 비선형 계수 [α] |
|-------------|---|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| 나노 파우더 | 590 | 4.69 | 4.44 | 42 |
| 마이크로 파우더 | 210 | 4.63 | 4.32 | 34 |

화를 통해 평균 결정입자의 크기를 감소시키고 균일한 분포를 형성할 수 있으며, 마이크로바리스터보다 단위두께당 동작전압의 증가와 전류밀도의 증대를 가져오게 된다.

그림 2에 ZnO 나노바리스터와 마이크로바리스터의 전압-전류 특성을 나타내었으며, 동작전압과 비선형계수를 표 4에 나타내었다. ZnO 나노바리스터는 단위두께당 동작전압이 590 V_{1mA/mm}로 210 V_{1mA/mm}인 마이크로바리스터에 비해 약 3배정도 높은 특성을 보이고 있다. 이것은 동작전압이 전적으로 ZnO 소자 내부의 결정입자에 의존하므로 결정입자 크기가 작은 나노바리스터가 두께당 직렬로 연결된 결정입자들의 수가 많으므로 높은 동작전압 특성을 보인 것이다. 또한, 비선형계수가 커질수록 썬더 전류에 대한 안정성이 높아지는데, 나노바리스터가 42로서 34를 보인 마이크로바리스터보다 대량의 전류가 흐를 수 있는 우수한 특성을 보였다.

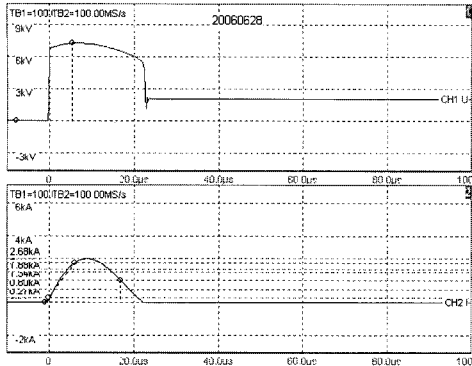


그림 3. 뇌충격전류 인가에 의한 제한전압 시험 파형.

Fig. 3. Test curve of residual voltage with lighting impulse current.

그림 3은 방전전류가 흐르는 동안 소자 양단간에 나타나는 파괴값을 표시하는 제한전압을 측정하기 위해 사용한 뇌충격전류(2.5 kA, 5 kA, 10 kA)의 전형적인 8/20 μ s의 전류 파형과 1.5/50 μ s 전압 파형을 나타낸 것이다.

그림 4는 ZnO 나노바리스터와 마이크로바리스터의 뇌충격전류(고전류영역)에서 2.5 kA, 5 kA, 10 kA에 대한 전압-전류 값을 나타낸 것이며, 이들 결과를 표 5에 정리하였다. 제한전압 영역에서 전압-전류 특성은 방전전류가 증가함에 따라 다시 전형적인 특성을 나타내었으며, 이 영역에서 높은 전류 밀도는 입계에 놓인 전위장벽의 영향이 아니라, 주로 ZnO 결정입자 자체의 저항에 의해 영향을 받게 되므로, 결정립 자체의 임피던스가 낮을수록 과도 써어지에 대해서 동작 특성이 우수해진다는 것을 고려할 때, 기공률이 낮은(비중이 큰) 나노바리스터가 마이크로바리스터보다 모든 값에서 더 낮은 제한전압 특성을 보였다. 제한전압비는 식 (1)과 같이 정의되므로 1에 가까워질수록 그림 2에서 비선형 영역의 기울기가 급속히 증가하게 된다. 송전급 피뢰기 공칭방전전류 10 kA의 뇌충격전류에서 1.79의 제한전압비를 가지는 마이크로바리스터에 비해 1.72의 제한전압비를 가지는 나노바리스터가 더욱 빠른 응답속도를 갖게 되므로 보호성능이 우수하게 된다. 그러므로 나노바리스터는 송전급 피뢰기 소자로서 그 적용 가능성이 매우 크다고 판단된다.

$$\text{제한전압비} = \frac{V_{10kA}}{V_{1mA}} \quad (1)$$

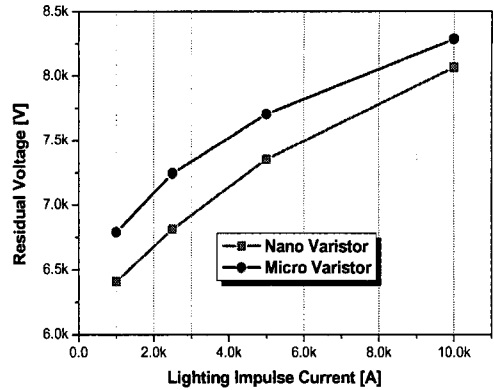


그림 4. ZnO 바리스터의 뇌충격전류 인가에 의한 제한전압 특성.

Fig. 4. Characteristic curves of residual voltages with lighting impulse current of ZnO varistors.

표 5. ZnO 바리스터의 뇌충격전류 인가에 의한 제한전압 특성.

Table 5. Characteristic curves of residual voltages with lighting impulse current of ZnO varistors.

| ZnO 바리스터 | 동작전압 (kV) | 뇌충격제한전압(kV) | | | 제한전압비 |
|----------|-----------|-------------|------|-------|-------|
| | 1 mA | 2.5 kA | 5 kA | 10 kA | |
| 나노 파우더 | 4.69 | 6.81 | 7.35 | 8.06 | 1.72 |
| 마이크로 파우더 | 4.63 | 7.24 | 7.70 | 8.28 | 1.79 |

그림 5는 ZnO 바리스터의 전기전도 모식도를 나타낸 것이다. 식 (2)에 표시한 바와 같이 나노바리스터는 유효단면적(A_{eff})이 증가하여 유효저항(R_{eff})이 감소하면서 전류밀도가 증가하게 되고, 또한 에너지를 균일하게 흡수하게 된다.

$$R_{eff} = \rho \frac{L}{A_{eff}} \quad (2)$$

에너지내량은 ZnO 바리스터가 동작할 때 내부에 존재하는 결정입자들의 병렬 연결 수에 의해 결정되므로 미세한 결정입자들이 치밀하고 균일하

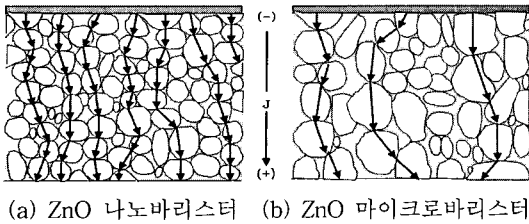
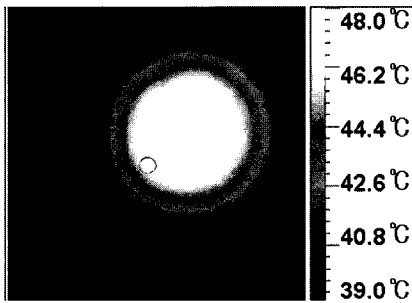
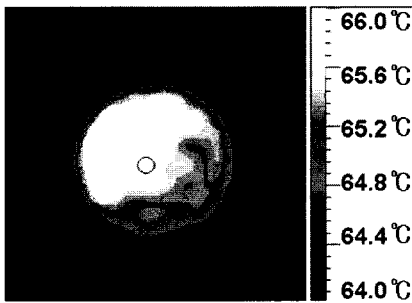


그림 5. ZnO 바리스터의 전기전도 모식도.

Fig. 5. Electrical conductive diagrams of ZnO varistors.



(a) ZnO 나노바리스터



(b) ZnO 마이크로바리스터

그림 6. ZnO 바리스터의 발열 온도분포 열화상 사진.

Fig. 6. Thermal images with pyrexia temperature distribution of ZnO varistors.

게 연결되어 있다면 전류가 흐를 수 있는 유효단면적이 증가하게 되므로 에너지내량을 향상시킬 수 있다.

그림 6은 나노바리스터와 마이크로바리스터 시편에 동작전류 보다 높은 전류 5 mA를 5분간 흘려서 바리스터를 동작시켰을 때, 에너지를 흡수한 소자 표면의 발열에 대한 열화상 사진을 보여준다. 마이크로바리스터의 경우 국부적인 발열이 일어나

는데 반해 나노바리스터는 균일한 발열 온도분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한, 마이크로바리스터는 표면 발열이 66.0~64.8 °C의 온도범위 내에서 1.2 °C 정도의 온도편차를 보이는 반면에 나노바리스터의 경우에는 46.2~42.6 °C의 더욱 낮은 온도범위 내에서 1.6 °C의 큰 온도편차를 보임으로서 명확한 온도구배를 확인할 수 있다. 이것은 마이크로바리스터의 결정입자가 불균일하고 기공률이 높아 국부적으로 전류가 유입되어 국부적 발열이 일어나고 열전도가 늦은데 반해, 나노바리스터는 결정입자 지름이 작고 결정입자가 균일하며 기공률이 적기 때문인 것으로 여겨진다. 그림 6에서 소자 외부의 파란색 온도영역이 나노바리스터가 더 두껍게 나타나는 것은 소자 내부에서 발생하는 열이 빠르게 전도되어 방열이 원활하게 일어나고 있음을 보여준다.

따라서, 나노바리스터는 균일한 결정입자를 형성하여 전류집중을 분산시키고, 이로 인해 발생하는 국부적인 발열을 억제함과 동시에 기공률의 감소로 열전도율을 향상시키므로서 열폭주를 방지할 수 있으므로 cracking나 puncture 현상에 의한 소자의 파괴현상을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

ZnO 나노분말과 마이크로분말을 사용하여 Bi계 바리스터를 제조하고 동작전압 특성과 제한전압 특성 그리고 에너지 내량 특성을 비교 검토한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 미세구조 분석에서 ZnO 나노바리스터는 마이크로바리스터에 비해 입자 지름이 감소되어 단위 두께당 동작전압이 약 3배정도 높게 나타났다으며, 피뢰기 적용시에 소자의 개수를 그만큼 감소시켜 피뢰기의 소형경량화를 이룰 수 있음을 확인하였다.
- 2) 뇌충격전류에 의한 제한전압 특성 시험에서 송전급 피뢰기 공칭방전전류인 10 kA의 뇌충격전류에 대해 나노바리스터와 마이크로바리스터는 제한전압이 각각 8.06 kV, 8.28 kV 그리고 제한전압비는 각각 1.72, 1.79를 나타내었으며, 빠른 응답속도를 갖는 나노바리스터가 보호성능이 우수함을 확인하였다.
- 3) 발열 온도분포 시험에서 마이크로바리스터가 에너지 흡수시에 불균일한 전류밀도로 인하여 국부과열이 일어나는 반면에, 나노바리스터는 균일한 전류밀도를 가지게 되어 균일한 발열

분포를 가지게 되고, 빠른 열전도성으로 명확한 온도구배 특성을 나타내었다.

- 4) 이상의 연구 결과에서 나노분말 바리스터는 결정입자의 미세화, 균질성, 치밀도 그리고 기공률 등의 향상을 가져와 기기의 소형화를 달성함과 동시에 신뢰성 또한 매우 높은 것으로 판단되어 송전급 피뢰기에 적용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2003-B-274) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

[1] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.

[2] H. Andoh, S. Nishiwaki, and H. Suzuki, "Failure mechanism and recent improvements in ZnO arrester elements", IEEE EI Magazine, Vol. 16, No. 1, p. 25, 2000.

[3] S. Shirakawa and S. Kojima, "Review of surge arresters for power systems and transition of their standards", T.IEE Japan, Vol. 124-A, No. 8, p. 561, 2004.

[4] 조한구, 윤한수, 김석수, "초고압 피뢰기용 ZnO 소자의 장시간 방전내량 특성 평가", 전기전자재료학회논문지, 19권, 4호, p. 398, 2006.

[5] C.-C. Hwang and T.-Y. Wu, "Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method", Materials Science and Engineering B, Vol. 111, No. 2-3, p. 197, 2004.

[6] K. G. Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, and B. K. Das, "Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties", Materials Research Bulletin, Vol. 41, No. 3, p. 590, 2006.

[7] S.-J. So and C. B. Park, "Analysis of the

degradation characteristics using EPMA and the ambient sintering process in semi-conducting ZnO ceramic varistors", J. Kor. Phy. Soc., Vol. 38, No. 4, p. 416, 2001.

[8] S.-J. So and C.-B. Park, "Improvement in the electrical stability of semiconducting ZnO ceramic varistors with SiO₂ additive", J. Kor. Phy. Soc., Vol. 40, No. 5, p. 925, 2002.

[9] 이성갑, 조현무, 이종덕, 박상만, "소결온도에 따른 ZnO 바리스터의 내환경 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 12호, p. 1111, 2005.

[10] S. Boggs, J. Kuang, H. Andog, and S. Nishiwaki, "Increased energy absorption in ZnO arrester elements through control of electrode edge margin", IEEE Trans. PWRD, Vol. 15, No. 2, p. 562, 2000.

[11] 김석수, 조한구, 박태곤, 박춘현, 정세영, 김병규, "배전급 피뢰기용 ZnO 바리스터 소자의 미세구조 및 서지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 190, 2002.

[12] 유인성, 정종엽, 박춘배, "ZnO 나노파우더 바리스터의 제작과 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 12호, p. 1117, 2005.

[13] K. X. Ya, H. Yin, T. M. De, and T. M. Jing, "Analysis of varistors prepared from nanosize ZnO precursors", Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 11, p. 1703, 1998.

[14] J. Shi, Q. Cao, Y. Wei, and Y. Huang, "ZnO varistor manufactured by composite nano-additives", Materials Science and Engineering B, Vol. 99, No. 1-3, p. 344, 2003.

[15] Y. Li, G. Li, and Q. Yin, "Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique", Materials Science and Engineering B, Vol. 130, No. 1-3, p. 264, 2006.

[16] IEC 60099-4, Metal-oxide surge arresters without gaps for a.c. susters, 1998.

[17] M. Houabes, S. Bernik, C. Talhi, and A. Bui, "The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors", Ceramics International, Vol. 31, No. 6, p. 783, 2005.