

Nb₂O₅ 첨가에 따른 바리스터의 전기적 특성

조현무, 이성갑

서남대학교 전기전자공학부

Electrical Properties of ZnO Varistors with variation of Nb₂O₅

Hyun-Moo Cho, Sung-Gap Lee

Dep. of Electrical Electronic Eng. Seonam Univ.

Abstract - ZnO varistor ceramics which were fabricated with variation of added of 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1mol% Nb₂O₅ sintered at 1150℃. In the specimen added 0.05mol% Nb₂O₅, sintered density was 5.87g/cm³ and electrical properties were superior to any other components. The nonlinear coefficient was 75, and clamping voltage ratio was 1.40. And, endurance surge current in the specimen added 0.05mol% Nb₂O₅ was 6500A/cm², and deviation of varistor voltage was -1.7%. As P.C.T and T.C.T environment test were succeed in all specimens, and deviation of varistor voltage in the specimen added 0.3mol% Nb₂O₅ was -0.81%. All specimens showed a good leakage current property in the High Temperature Continuous Load Test for 1000hr, at 85℃, and variation rate of the varistor voltage was -1.71%.

1. 서 론

최근, 반도체 공정 기술의 발달은, 전기전자 장비, 통신 장비의 고성능·정밀화, 소형경량화를 가능하게 하고 있다. 그러나, 이들 반도체 디바이스는 정전기, 과전압 등에 매우 취약한 문제점을 가지고 있어, 이들이 직접 입하게 되면, 장비의 오동작, 소손등을 일으켜 장비의 신뢰성을 저하시키게 되며, 이로 인한 경제적 손실이 증가하고 있다. 이를 방지하기 위하여 여러 과전압, 서지 보호소자등이 사용되고 있지만, 이들 문제점을 해결하기 위한 가장 효과적인 방법은 ZnO 바리스터의 사용을 들 수 있다. 이 ZnO 바리스터는 입체의 전압에 대한 전기 저항의 비직선성을 이용한 대표적인 n형 반도체로서 제조하기 쉽고, 동작속도가 빠르며, 에너지 흡수 능력과 서지 흡수능력이 다른 보호 소자에 비해서 우수한 장점이 있다[1-2]. 최근까지, 이들 ZnO 바리스터의 미세구조, 전기적 특성, 고온열화시험에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으나[3-4], 바리스터의 응용측면에서 가장 중요한 서지에 대한 특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 특히, 전기적 특성이나 다른 환경시험에서는 우수한 특성을 가진다 해도, 서지 능력이 낮으면, 실용화가 어려운 실정이며, 이에 따라 우수한 바리스터를 개발, 실용화하기 위해서는 바리스터의 서지 특성에 관한 연구가 시급하다[5].

본 연구에서는 ZnO 바리스터의 내환경 신뢰성, 서지 특성을 향상시키기 위하여 ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄-Sb₂O₃-NiO-Cr₂O₃-Nd₂O₃계 바리스터에 Nb₂O₅를 첨가하여 첨가량에 따른 바리스터의 미세구조 분석과 전기적 특성, 고온 가속열화시험과 같은 내환경 시험, 서지전류 특성에 대해 고찰하였다[5].

2. 실험

2.1 시편 제조

본 연구에서 ZnO 바리스터를 제조하기 위한 조성식은 (97.5-x)ZnO-0.5Bi₂O₃-0.6Co₃O₄-1.0Sb₂O₃-0.2NiO-0.1Cr₂O₃-0.1Nd₂O₃-xNb₂O₅(x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1)이다. 출발원료는 1급 시약을 이용하여 0.0001g의 오차로 평량하였다. 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 1.2g 씩 넣고, 950kg/cm²의 압력으로 일축 가압하여 성형한 후, 1150℃에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 지름 8.5Φ의 스크린을 이용하여 전극을 도포하고, 600℃에서 15분간 열처리하여 용성접촉이 되도록 하였다. 열처리한 시편은 리드와이어를 부착시키기 위하여 soldering하였고, 외부와 절연시키기 위하여 범용 Epoxy 분말을 이용하여 코팅하고, 130℃에서 2hr 경화시켰다. 이상의 제조 과정은 그림 1에 나타내었다.

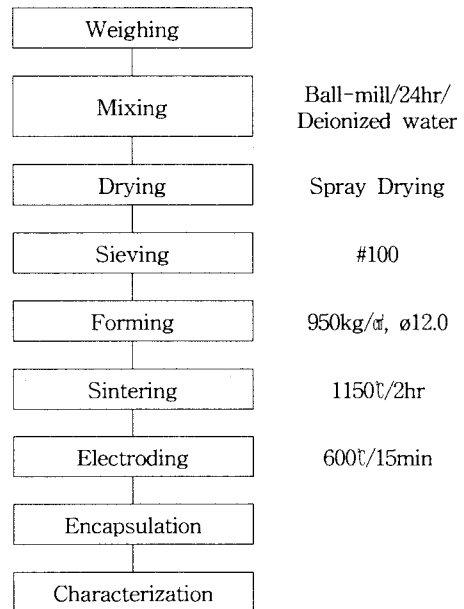


그림 1. ZnO 바리스터의 제조 공정

2.2 전기적 특성

제조된 샘플의 전기적 특성을 시험하기 위하여

Keithley 237 V-I source meter를 이용, 전류밀도를 10^{-7} - 10^{-2} A/ μ m²까지 변화시켜 I-V 특성을 측정하여 비직선계수 α 를 계산하였으며, 바리스터 전압의 82%에 해당하는 전압을 인가하여 바리스터에 흐르는 누설전류를 측정하였다. 또, KEYTEK社의 Surge Generator로 6500A/ μ m²의 서지 파형[8/20 μ s]을 인가하여, 고전류 충격실험을 진행하였다.

2.3. 내환경 특성

제조된 시편의 내환경 특성 시험은 고온열화시험, 열충격 시험, 가압 시험을 수행하였다. 고온연속부하시험은 85 \pm 1 $^{\circ}$ C의 오븐에서 바리스터 전압의 82%를 인가하여 1000hr동안 진행하여 누설전류의 변화와 바리스터의 전압변화를 조사하였다. 열충격 시험은 -40 $^{\circ}$ C/30min \rightarrow 상온/15min \rightarrow 125 $^{\circ}$ C/30min \rightarrow 상온/15min을 1회로 하여 100 회까지 진행하고, 가압 시험은 121 $^{\circ}$ C, 2atm, 100% RH 상태에서 10, 24, 48, 96hr동안 진행하여 바리스터 전압변화 및 외관의 이상 유무를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

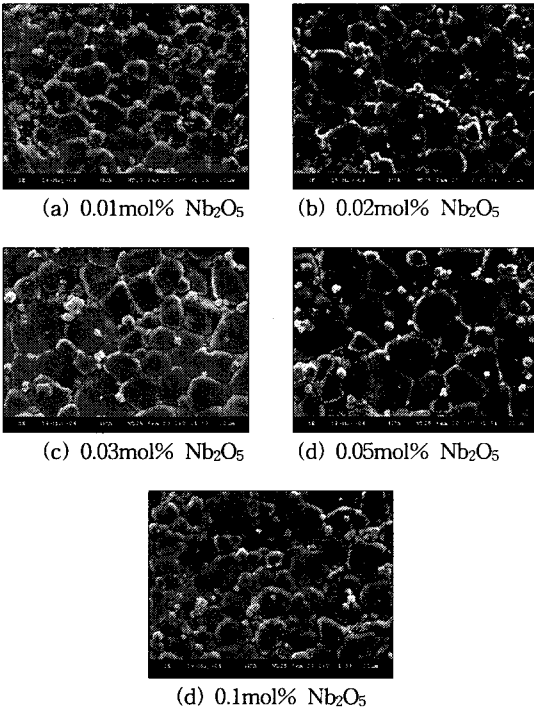


그림 2, 제조된 시편의 미세구조

그림 2는 제조된 시편의 미세구조이다. 미세구조 분석 결과 Nb₂O₃가 0.05mol% 첨가될 때까지 평균 결정립 크기가 증가하였으나, 그 이상 첨가시 다시 감소하였다. 또, 첨가량이 증가할수록 spinel상이 많아졌는데, 이는 이온 반경이 크고 원자수가 높은 5가의 Nb가 첨가되면, ZnO 내에 고용되지 못하고, donor로서 작용하여 입계에 석출, 입계에 존재함에 따라 산소 공극자를 만들어 spinel상을 형성함으로써, 나타난 결과로 사료된다.

그림 3은 선형 교차법을 이용하여 측정된 제조된 시편의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. 측정 결과 평균 결정립 크기는 SEM 이미지에서 알 수 있는 바와 같이 0.01mol%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우, 9.78 μ m를 나타내었고, 첨가량이 증가할수록 커져 0.05mol% 첨가된

경우 가장 큰 13.6 μ m를 나타내었으며, 그 이상 첨가되는 경우, 결정립 크기는 다시 감소하였다.

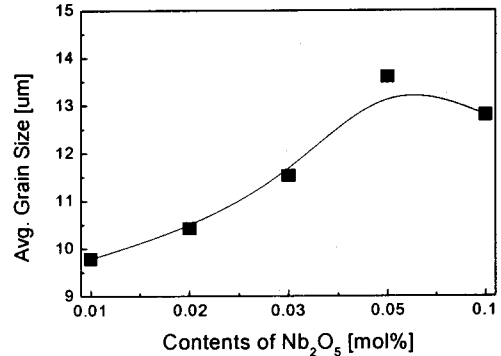


그림 3. 제조된 시편의 평균 결정립 크기

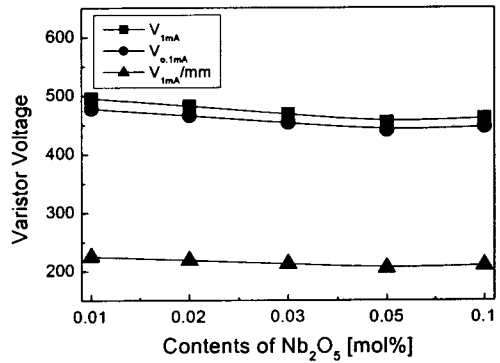


그림 4. 제조된 시편의 바리스터 전압

그림 4는 제조된 시편의 전기적 특성을 시험한 결과이다. 일반적으로 바리스터 전압은 결정립의 크기에 의해 좌우되는데, 단위 두께당 결정립의 수효가 가장 큰 영향을 미친다. 따라서, 평균 결정립의 크기가 큰 시편의 바리스터 전압이 낮게 된다. 바리스터 전압은 DC 1mA/ μ m²의 전류를 바리스터에 흘렸을 때, 바리스터 양단에 걸리는 전압으로 정의하였으며, 0.1mA/ μ m²의 전류를 바리스터에 흘려, 그때 측정된 전압값을 이용하여 비직선계수 α 를 구하게 된다. 바리스터 전압을 측정할 결과 0.01mol%의 Nb₂O₅를 첨가했을 때, 가장 높은 496V의 값을 나타내었고, 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압은 감소하여 0.05mol% 첨가된 시편의 경우 455V를 나타내었으며, 그 이상 첨가시 다시 증가하였다. 이상의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 바리스터 전압은 결정립의 크기에 의해 변화된 것을 알 수 있다.

그림 5는 제조된 바리스터 시편의 비직선계수 α 와 누설전류를 측정할 결과이다. 일반적으로 바리스터의 비직선계수 α 가 높아야 동작속도가 빠르며, 탁월한 보호효과를 낼 수 있고, 누설전류는 회로의 소비전력과 직접적인 영향을 미치므로 작을수록 유리하다. 누설전류는 바리스터 전압의 82%의 DC 전압을 바리스터에 인가하여 그때 바리스터에 흐르는 전류로 계산하였다. 본 연구에서 제조된 바리스터의 비직선계수 α 는 0.05mol%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우 75의 높은 값을 나타내었으며, 누설전류는 첨가량에 따라 변화하지 않았으며, 모든 시편에서 1 μ A 미만의 아주 우수한 특성을 나타내었다.

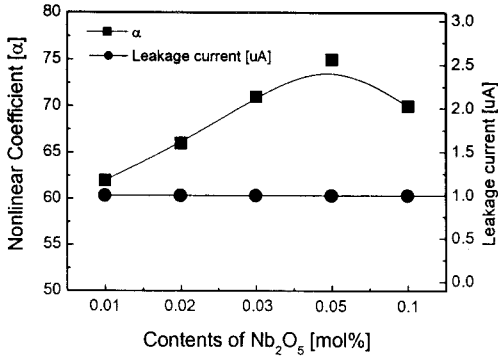


그림 5. 비직선계수 및 누설전류 특성

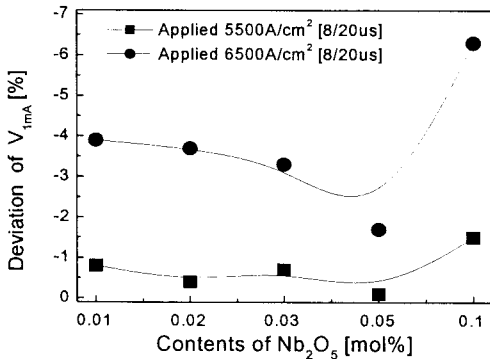


그림 6. 서지전류 인가시 바리스터 전압 변화율

그림 6은 8/20 μ s의 파형을 가지는 5500A/cm²와 6500A/cm²의 서지전류를 바리스터에 인가하여 바리스터 전압의 변화를 측정된 결과이다. 바리스터 전압 변화율은 0.05mol%의 Nb₂O₅를 첨가했을 때, 전압변화율 ΔV_{1mA} 가 -1.7%의 값을 나타내어 서지 전류에 대한 특성이 가장 우수하였으며, 그 이상 첨가한 경우 0.1mol%를 첨가한 경우 ΔV_{1mA} 는 -6.3%로 전압변화율이 가장 높았다. 이는 입계에서 2차상인 spinel이 많아짐에 따라 0.1mol% 첨가한 경우 도전 경로가 줄어들어 나타난 결과로 사료된다.

표 1. 고온열화시험 전후 전기적 특성의 변화

Nb ₂ O ₅ 첨가량[mol%]	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1
Before(V _{1mA})	493	486	469	458	467
After(V _{1mA})	480	474	461	446	440
변화율 (ΔV_{1mA})	-2.64	-2.47	-1.71	-2.62	-5.78

표 1에 고온열화시험 전후의 바리스터의 전압 변화율을 나타내었다. 시험 후, 변화율 ΔV_{1mA} 은 0.03mol%의 Nb₂O₅를 첨가했을 때 변화율이 가장 낮아 우수한 고온 부하에 대한 신뢰성을 나타내었으며, 첨가량이 증가되면 특성이 현저히 감소되었다.

그림 7은 고온 열화 시험 결과이다. 고온 열화 시험은 0.82V_{1mA}의 DC 전압을 바리스터에 인가하여 85 \pm 2 $^{\circ}$ C에서 1000시간동안 누설전류의 변화를 관찰한 결과이다.

고온 열화 시험 결과, 0.03mol%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우, 누설전류 변화율은 약 4 μ A의 변화율을 나타내었고, 시험 후, 바리스터 전압 변화율 ΔV_{1mA} 는 -1.71%를 나타내어 가장 우수하였다.

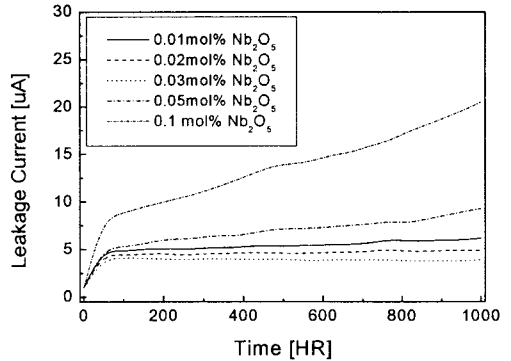


그림 7. 고온열화시험 결과

4. 결론

본 연구에서는 높은 서지 전류 내량과 우수한 고온 열화 신뢰성을 가지는 바리스터를 제조하기 위하여 Nb₂O₅의 첨가량을 변화시켜 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세구조 분석 결과 Nb₂O₅의 첨가량이 증가될수록 평균 결정립 크기는 증가하여 0.05mol%가 첨가되면 가장 큰 13.6 μ m의 크기를 나타내었다.
2. 바리스터 전압 측정 결과, 첨가량에 따라 바리스터 전압이 감소하여 0.05mol%의 Nb₂O₅의 첨가되었을 때, 가장 낮은 455V를 나타내었으며, 그 이상 첨가되면 다시 증가하였다.
3. 비직선계수 측정결과 0.05mol%의 Nb₂O₅의 첨가된 경우 75의 가장 높은 값을 나타내었다.
4. 누설전류는 모든 시편에서 1 μ A미만의 값을 나타내었다.
5. 서지전류 인가시 바리스터 전압 변화율은 0.05mol%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우 가장 낮은 -1.7%의 값을 나타내어 서지 전류 특성이 가장 우수하였다.
6. 고온열화시험결과 0.03wt%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우, 가장 우수한 고온 안정성을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [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, "酸化鉛避雷器の特性と試驗評價法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [5] 남준우, 박종아, 김명준, 유대훈, "소결온도에 따른 ZPC CE계 바리스터의 제한전압특성," 전기전자재료학회논문지, 17권, 8호, p. 835, 2004.