

희토류 산화물 첨가에 따른 고압용 바리스터 전기적 특성

윤 중 략, 이 창 배
삼화콘덴서공업 (주)

The Electric Properties of High Voltage Varistor with Rare Oxides

Jung Rag Yoon, Chang Bae Lee
SAMWHA CAPACITOR Co. LTD

Abstract - ZnO을 주원료로 하고 첨가제로 Bi₂O₃, Sb₂O₃, Nd₂O₃, CoO, Cr₂O₃, MnO₂, NiO를 고정한 후 Y₂O₃ 첨가량에 바리스터의 전기적 특성을 검토하였다. Y₂O₃ 첨가량이 증가할 수록 바리스터 전압이 직선적으로 증가함을 확인할 수 있으며 결정립계에 존재하는 스핀넬상에 Y₂O₃가 이차상으로 존재함을 확인할 수 있었다. Y₂O₃ 첨가에 따라 ZnO 결정립자 성장을 방해하여 바리스터 전압을 증가시키는 반면 결정립의 크기를 불균일하게 하여 유전율을 감소시키고 유전손실은 증가함을 확인하였다. 본 연구 결과 Y₂O₃ 첨가로 바리스터 전압은 350 V/mm 이상을 얻을 수 있으며 누설전류를 1 μA 이하로 하는 조성을 얻을 수 있었으며 소형 바리스터 제작이 가능함을 확인하였다.

10 MHz 범위에서 주파수에 따른 용량 및 손실을 측정하였다. 시편의 미세구조 및 성분분석은 EDS를 부착한 SEM(JSM-6360, Joel)를 이용하였으며 결정상 분석은 X-선 회절분석기(Rigaku, D-max 2200)를 이용하였다.

1. 서 론

바리스터는 전압 비직선 저항기로서 정상 전압이 인가시 절연체로서 작용하지만 정상 전압 이상의 전압, 전류가 인가되면 도체로 작동하여 비직선적인 전압-전류 특성을 나타내는 소자이다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 고 에너지 흡수성을 가지므로 반도체 소자나 전자기기의 과전압 보호에 적용되고 있으며 충격전류에 대한 응답특성이 양호하여 정보통신기기, 전력용 피뢰기소자로서 사용되고 있다. ZnO 바리스터 세라믹스는 첨가제군에 따라 몇가지로 구분되나 일반적으로 Matsuoka에 의해 제안된 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-MO(M=Mn,Cr,Co)가 있으며 각 첨가물은 입성장 억제 및 촉진, 에너지 내량 증진, 비직선성 개선, 신뢰성 개선 등의 역할을 한다.[1] 바리스터의 설계에 있어 바리스터 전압, 에너지 내량을 고려하여 제품의 크기를 결정하게 되며 소형화 및 경제성을 고려한 바리스터 원료의 개발이 요구된다. 따라서, 본 논문에서는 기존 연구 결과 조성예 [2] 희토류 원소인 Y₂O₃를 추가로 첨가하여 바리스터의 단위 두께당 전압 및 유전특성을 조사하여 소형이면서도 높은 에너지 내량을 가지는 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 논문의 조성은 ZnO을 주원료로 하고 첨가제로 Bi₂O₃, Sb₂O₃, Nd₂O₃, CoO, Cr₂O₃, MnO₂, NiO를 사용하였으며 주 조성은 1과 같다.

표 1. ZnO 바리스터 주요 성분조성
Table 1. Formulation of ZnO varistor. (mol%)

ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Nd ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃
95.8	1.25	0.7	0.75	0.75	0.2	0.4	0.15

주조성에 Y₂O₃를 0.3, 0.5, 1.0 wt%를 조성식에 맞게 칭량한 후 YTZ ball과 순수물을 매체로하여 24시간 동안 불밀 하였다. 혼합된 슬러리에 PVA, 이형제등을 첨가 후 스프레이 드라이어를 이용하여 40~100 um의 과립을 형성하였다. 과립을 15mm급형을 이용하여 높이 2.5mm의 성형체를 성형한 후 전기로를 이용하여 소결하였다. 소결시 승온 속도는 분당 5℃로 하였으며 600℃에서 2시간 탈 바인더 후 1150℃의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결 제품에 은(Ag) 전극을 도포한 후 550℃에서 소결하여 리드선을 부착하여 에폭시 코팅 후 전기적 특성을 측정하였다. 전류-전압 특성은 High Voltage Source measure Unit (Keithley 237)을 이용하여 측정하였으며 바리스터 전압(V_{1mA})는 전류가 1mA일 때의 전압이고 누설전류(I_L)는 0.80V_{1mA}에서의 전류이다. 유전특성은 Impedance Analyzer를 이용하여 100 Hz ~

2. 본 론

그림 1은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터의 미세 구조로서 ZnO 결정립과 2차상이 존재함을 볼 수 있으며 첨가량이 증가함에 따라 계면에서의 2차상이 증가하며 결정립의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며 Y 이온이 2차상으로 존재함을 확인할 수 있다

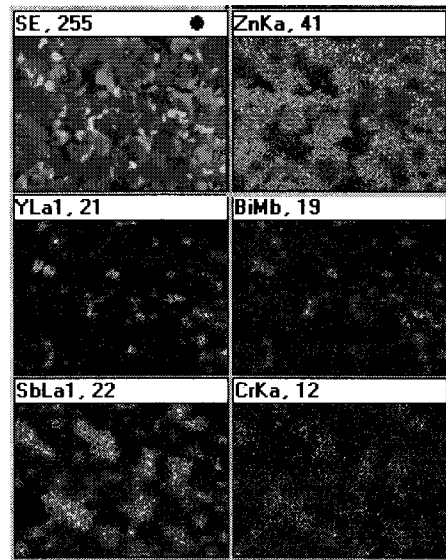
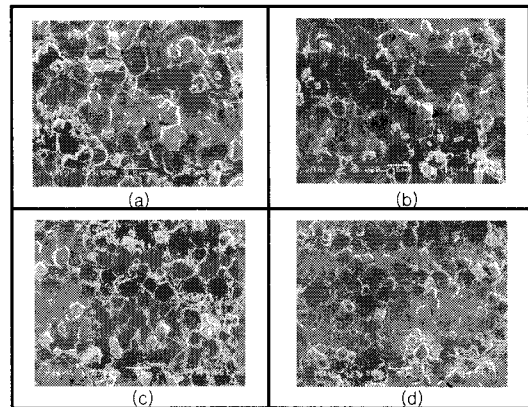


그림 1. Y₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터의 미세 구조 및 EDS 결과 (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt% (c) 0.5wt% (d) 1.0wt%

그림 2는 Y_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 결정상의 변화로서 ZnO상과 $Zn_7Sb_2O_{12}$ ($a=8.58\text{\AA}$), $Co_7Sb_2O_{12}$ ($a=8.55\text{\AA}$) spinel상이 나타나고 있다. 첨가량 증가에 따라 spinel상이 Y_2O_3 + spinel 상으로 변화하며 이와 같은 결과는 기존의 보고와 유사함을 확인 할 수 있다. [3]

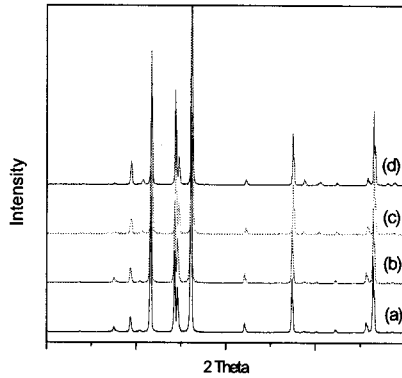


그림 2. Y_2O_3 첨가량에 따른 XRD 분석
(a) 0 wt%, (b) 0.3 wt% (c) 0.5wt% (d) 1.0wt%

그림 3은 Y_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 전압 및 평균 결정립의 크기를 나타낸 그림으로서 단위 두께당 바리스터 전압과 결정립의 크기가 식 (1)의 관계를 따름을 확인 할 수 있었다. 특히, 0.5wt% Y_2O_3 첨가시 단위 두께당 전압 (V_{1mA})이 375 V/mm를 얻을 수 있었으며 누설전류는 1 μA 이하의 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

$$V_{1mA} / \text{mm} = k \cdot (1/D) \quad (\text{식 1})$$

k : 비례상수, D : ZnO 입계 크기.

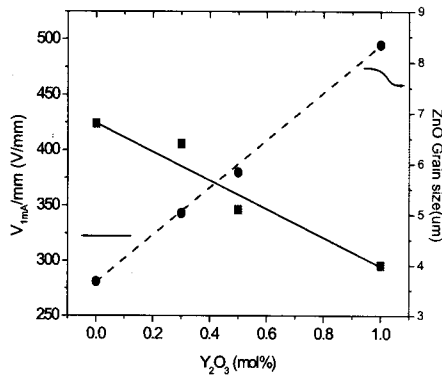


그림 3. Y_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 전압 및 ZnO 결정립 크기

그림 4는 Y_2O_3 첨가량에 따른 유전율 변화를 나타낸 그림으로 첨가량 및 주파수 증가에 따라 유전율이 750에서 600으로 감소하는 것을 볼 수 있으며 100 KHz대역에서 유전율이 상대적으로 급격히 감소하는 영역이 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 ZnO 결정립 계면에서의 공핍층의 두께와 주파수에 따른 계면 준위가 변화됨을 보여주고 있는 결과이다. [4]

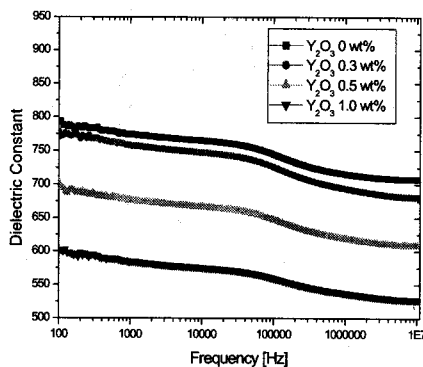


그림 4. Y_2O_3 첨가량 및 주파수에 따른 유전율

그림 5는 Y_2O_3 첨가량에 따른 유전 손실의 변화를 나타낸 그림으로 100 Hz ~ 0.5 KHz 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전 손실이 감소하는 반면 1 MHz까지는 다시 증가하다 그 이상 영역에서는 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 주파수에 따른 결정립에서의 입계 저항에 의한 영향으로 판단되며 첨가량이 증가함에 따라 손실이 큰 것은 그림 1에서 미세구조 사진에 나타나듯이 결정립이 균일함으로써 나타나는 결과로 예상된다. 유전손실과 에너지 내량의 관계는 열발산 및 방출에 중요한 요소로서 다음에 발표한 예정이다.

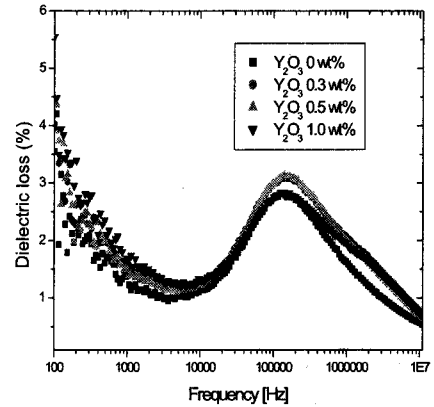


그림 5. Y_2O_3 첨가량 및 주파수에 따른 유전손실

3. 결 론

본 논문의 조성은 ZnO를 주원료로 하고 첨가제로 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Nd_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 , NiO 를 고정화한 후 Y_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 전기적 특성을 검토할 결과 첨가량이 증가할 수록 바리스터 전압이 직선적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

또한, Y_2O_3 첨가에 의해 스핀넬상으로 존재하는 이차상에 영향을 줌으로써 결정입을 성장을 방해하여 바리스터 전압을 증가시키는 것을 확인하였다. 반면, 결정립의 크기를 불균일하게 하여 유전 특성을 악화시키고 균일한 열발산을 방해하여 에너지 내량 특성에는 악영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구 결과 Y_2O_3 첨가로 바리스터 전압은 350 V/mm 이상을 얻을 수 있으며 누설전류를 1 μA 이하로 하는 조성을 얻을 수 있음을 확인하였으며 바리스터를 소형화 할 수 있는 가능성을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] M.Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO Oxide Ceramics," *Jan,J,Appl.Phys.*,10(5), pp.36-746, 1971.
- [2] 윤중락, 정태석, 이석원, 이현용, "소결 조건에 따른 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성 분석", *전기전자재료학회논문지*, 20권 6호, pp.662-666, 2006.
- [3] Yoshio Takada, Tomoaki Kato, Akio Hori and Kei-Ihoro Kobayasi, "ZnO Varistors with High Threshold Voltage Coated with Rare-earth and Bismuth Oxide," *電氣材料技術雜誌* Vol. 5.No.1 .pp.30 - 40, 1996
- [4] T.SENDA AND R.C.BRADY, "GRAIN GROWTH OF ZnO OXIDE DURING THE SINTERING OF ZnO OXIDE-ANTIMONY OXIDE CERAMICS," *J.AM.CERAM.SOC.*, 74(6), pp.1296 - 1302, 1991.