

ZnO Varistor의 燒結溫度와 添加物混合비가 電氣的 保護特性에 미치는 影響

論 文
31~6~2

Effect of Sintering Process on the Electrical Protection Performance in a ZnO-based Ceramic Varistor

吳 明 煥* · 李 經 宰**
(Myung-Hwan Oh, Kyung-Jae Lee)

Abstract

This paper describes the influence of additive concentrations and sintering temperature on the surge protection performance in ZnO ceramic varistors.

It is found from the experiments that the metal-oxide semiconductors based on ZnO with an additive incorporation of 0.5% mol \times (Bi₂O₃+MnO+CoO+Cr₂O₃+2Sb₂O₃) and sintered at 1250°C present excellent V-I characteristics in view of transient surge suppression.

Gapless arrester element with aluminum electrodes shows also good reliability against impulse shock and marks a low voltage clamping ratio($V_{1KA}/V_{1mA} < 2.0$) compared with the conventional SiC varistors.

1. 序 論

酸化亞鉛(zinc oxide-ZnO)을 主成分으로 한 金屬酸化物 세라믹 바리스터(metal-oxide ceramic varistor)는 1971년 日本의 Matsuoka⁽¹⁾에 의하여 탁월한 非直線性을 갖는 半導體抵抗素자임이 實驗的으로 規明되었다.

ZnO varistor의 基本的 物性構造는 導電粒자와 界面薄膜層(intergranular thin layer)⁽²⁾간의 多重 matrix形態로 볼 수 있으며 電氣的 導電機構(conduction mechanism)에 決定的인 影響을 미치는 것으로 알려진 無定形性界面接合層(amorphous interface junction)의 形成은 半導體性 金屬酸化物들의 添加 및 燒結條件과 密接한 關係가 있는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾⁻⁽⁵⁾

本研究에서는 바리스터의 주성분인 酸化亞鉛(ZnO)과 粒界形成에 필요한 金屬酸化物 添加劑(metal-oxide additives)들을 이용하여 그 成分混合비 및 燒成條件을 變化시켰을 때 나타나는 試料의 電氣的 特性變化를 定量的으로 測定分析 하였으며 그 결과 回路保護 및 gapless arrester용 高電壓 varistor의 特性範圍에 適合한 燒結條件을 提示하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料의 準備 및 製作

Varistor素子の 製造用으로 사용한 金屬酸化物 粉末體는 ZnO 粉末을 主成分으로 하여 Bi₂O₃, MnO, CoO, Cr₂O₃ 및 Sb₂O₃의 다섯 종류의 添加劑를 사용하였으며 각 粉末들의 純度는 99% 以上の 1級 試業用에 相當하는 것들이다.

試料粉末의 混合은 分子量의 百分率로 볼 때 ZnO가 76~97mol.% 그리고 添加物은 3~24mol.%가 되도록 몇단계로 나누어 實驗하였다. 混合 및 粉碎過程은 一般的인 電子窯業工程에 依하여 알루미늄 불길속에서 約 4時間정도 이루어졌으며 粒度調節은 별도로 행하지 않았으나 粉碎後의 粉末粒度는 대략 2~3micron정도가 되도록 하였다.

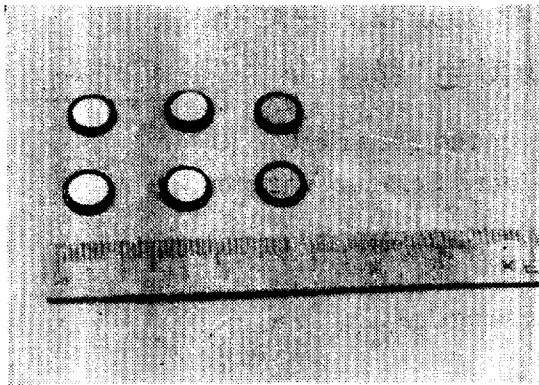
준비된 混合粉末은 900°C 以下에서 短時間의 燒成(calcining)을 거친 후 再粉碎된 후 圓柱形의 特殊鋼金型속에서 별도의 첨가제 없이 加壓成型되었다.

製造過程가운데 가장 難解한 特性變化를 일으키는 것으로 알려진 燒成課程(firing process)은 大氣中の 電氣爐속에서 約 1時間 동안 이루어졌으며 燒成溫度는 每時間當 約 200~400°C의 속도로 上昇하여 最高燒結溫度는 1150°C부터 1400°C까지 變化시켰다.

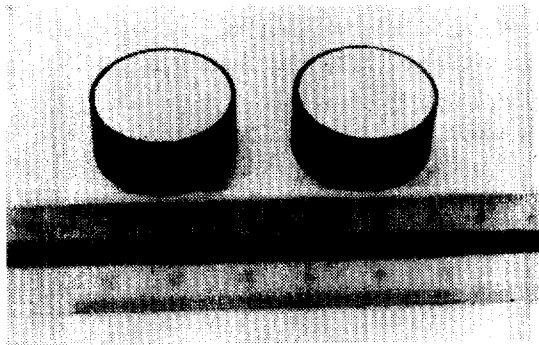
*正 會 員 : 韓國科學技術院 責任研究員 · 工博

**正 會 員 : 韓國科學技術院 研究助員

接受日字 : 1982年 1月22日



A) 저압용 varistor(8mm ϕ ×1.0mm t)



B) 고압대전류용 varistor(32mm ϕ ×13.5mm t)

그림 1. 실험실에서 제작된 ZnO varistor 시료들
Fig. 1. ZnO varistors prepared for experiments

電氣爐속에서 실온 25°C까지 自然冷却된 試料들은 앞뒤표면을 0.1mm 정도씩 연마한 후에 알루미늄 진공증착기(vacuum evaporator)로 약 5 micron 정도의 알루미늄電極을 附着시켰다.

그림 1은 實驗室에서 製作된 ZnO varistor 試料들이며 電極直徑은 小形低電壓用的 것이 約 6.5mm ϕ 그리고 大形高電壓用的 것이 約 28mm ϕ 정도이고 시료 두께는 각각 1.0mm 및 13.5mm이다.

2.2 電壓—電流特性試驗

가. 測定方法

Varistor의 電壓—電流特性은 그電流測定範圍가 10^{-9} [A]이하의 直線抵抗領域(ohmic region)으로부터 10^3 [A] 정도의 非直線抵抗領域(nonohmic region)까지 이르고, 實驗回路의 絕緣抵抗은 10^{14} [ohm] 이상으로 유지하여야 한다.

本實驗의 경우 直流小電流測定은 Teflon으로 絕緣處理된 測定函속에서 이루어졌으며 特히 10^{-6} [A] 이하의 微小電流測定은 外部電界의 影響을 防止하기 위하여 電磁遮閉室內에서 行하였다.

또한 10^{-2} [A]부터 10[A]까지는 實驗室에서 製作한 1400[V], 20[A]級 R-C放電型 impulse generator(放電時定數는 約 1ms)를 이용하여 電壓—電류 特性을 測定하였으며, 大型素子の 衝擊電流—端子電壓特性($8 \times 20\mu s$)은 日本 避雷器 製造業體인 山光社에 試驗依頼하였다.

나. 測定結果

그림 2와 그림 3은 各々 添加物混合比의 變化에 따른 電壓—電流特性和 試料의 燒結溫度를 媒介變數로 한 電壓—電류 特性이다.

또한 그림 4와 그림 5에는 高壓大電流用 ZnO varistor의 非直線領域을 測定한 實驗結果 및 印加波형이 나타나 있으며 燒結後의 初期 電壓—電류特性和 5kA×1회 surge耐量에 對한 特性變化도 圖示되어 있다.

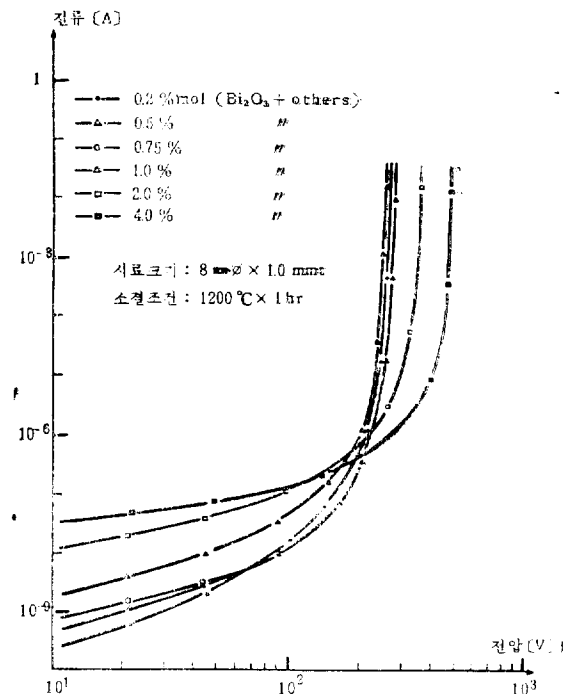


그림 2. 첨가물 혼합비의 변화에 따른 電壓—電류 특성

Fig. 2. V-I characteristics vs molecular percentage variation of additive incorporation

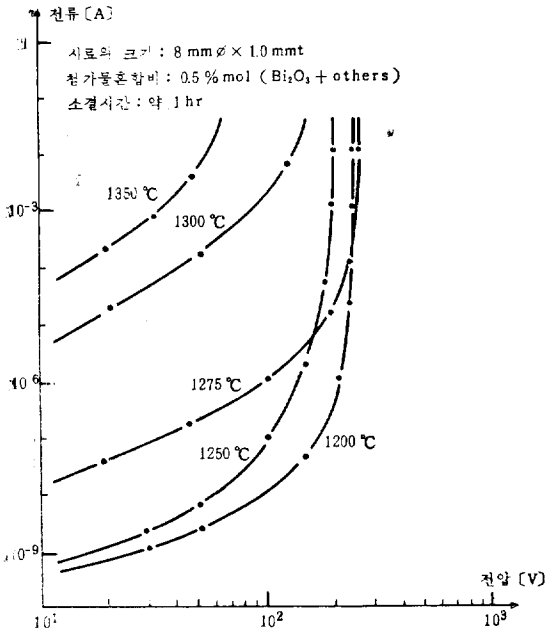
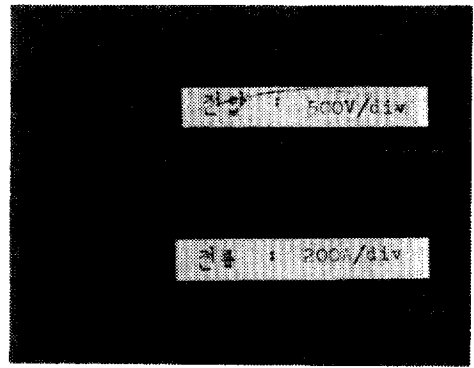
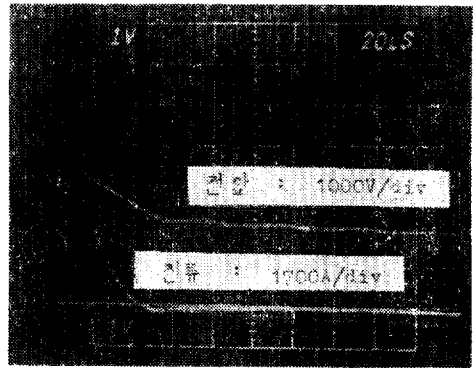


그림 3. 소결 온도 변화에 따른 전압-전류 특성
 Fig. 3. V-I characteristics of ZnO Varistor for various sintering temperature



A) 1000A 충격전류 방전시



B) 5000A 충격전류 방전시

그림 5. 충격대전류 방전시의 시료단자전압 측정결과
 Fig. 5. Oscillograms for clamping voltage test with high current surge

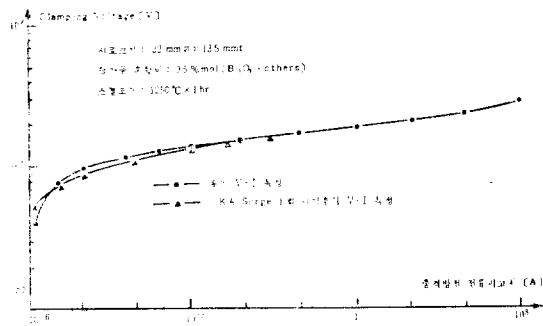


그림 4. 고전압 대전류용 ZnO Varistor의 충격전류-제한전압특성
 Fig. 4. Clamping voltage vs. impulse discharge current for a HV gapless arrester

3. 實驗結果의 分析 및 檢討

3.1 添加物混合비와 電壓-電流特性

本 研究課程을 통하여 遂行한 添加物混合비는 0.2mol. % × (Bi₂O₃ + MnO + CoO + Cr₂O₃ + 2 × Sb₂O₃) 로부터 0.5mol. %, 0.75mol. %, 1mol. %, 2mol. %, 및 4mol. % × (Bi₂O₃ + MnO + CoO + Cr₂O₃ + 2 × Sb₂O₃) 의 6종류로

區分하였는데 이에 따라 酸化亞鉛의 分子量重量比(molecular weight percentage)는 相對的으로 98.8%, 97%, 95.5%, 94%, 88% 및 76%로 變化되었다.

이와 같이 添加物混合비를 變化시켜서 製造한 試料들의 電氣의 非直線指數(I = K · V^α, 非直線指數 α는 $\log\left(\frac{10mA}{1mA}\right) / \log\left(\frac{V_{10mA}}{V_{1mA}}\right)$ 로 定義함)⁵⁷⁾의 變化特性을 圖示하면 그림 6과 같다.

즉, 添加物混合비가 약 0.5mol. %부터 2.0mol. %(全體重量比는 ZnO : Additives ≒ 97 : 3부터 88 : 12정도인) 범위내에서는 α의 變化幅이 5~10% 정도로서 結果의 으르 볼 때 電壓-電流 非直線性의 큰 影響因子가 되지 않음을 알 수 있으며 이와 같은 實驗結果는 clarke⁵⁸⁾의 主張과 잘 一致되고 있음을 알 수 있다.

한편 그림 2에서 이미 나타난 바와 같이 添加物의

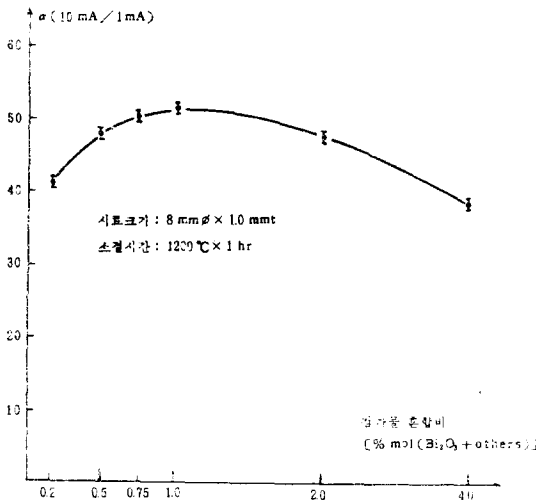


그림 6. 첨가물 혼합비의 변화에 따른 전압-전류 비직선지수 α 값의 특성

$$\left(\alpha = \frac{\log(10\text{mA}/1\text{mA})}{\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}})} \right)$$

Fig. 6. Variation of the nonlinearity exponent α vs. molecular percentage of incorporated additives

량이 증가하면 低電壓電流領域에서의 絶緣抵抗値($10^8 \sim 10^{10}\text{ohms}$)가 減少하는 反面, varistor電壓($V_{1\text{mA}}$)은 크게 上昇하여 結果的으로 試料의 단위두께당動作開始電壓(varistor電壓으로 呼稱됨)인 $V_{1\text{mA}}/\text{mm}$ 이 높아지므로, 定格使用電壓에서 素子體積이 그만큼 減少되고 耐熱容量도 작아져서 保護能力이 不良해 진다고 볼 수 있다. 또한 製造 ccst面에서도 添加物質의 單價가 ZnO 보다 높기 때문에 可能하면 그 比重을 低下시키는 것이 有利하다.

3.2 燒結溫度와 Varistor特性的 關係

一般的으로 varistor製造條件 가운데 가장 큰 特性變化因子가 燒結溫度(sintering temperature)이다. 그림 3으로부터 試料의 燒成溫度가 높아지면 導電性的 增加와 함께 $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{[A]}$ 低電流 動作區間에서 非直線性이 低下되어 定格使用電壓時의 누설전류(leak current)가 增加된다(그림 7 참조). 또한 燒成溫度가 낮아지면 varistor動作開始電壓이 너무 높아져서 前項에서 檢討한 바와 같이 耐熱特性이 不良해 진다.

그림 8에는 燒結溫度와 $V_{1\text{mA}}$ 의 關係가 나타나 있는 바 大電流用 gapless arrester特性素子の 경우 試料의 燒成作業은 1250°C 以上에서 行하는 것이 바람직하며 小電流用(電子回路保護用)의 低電壓 varistor는 1200°C

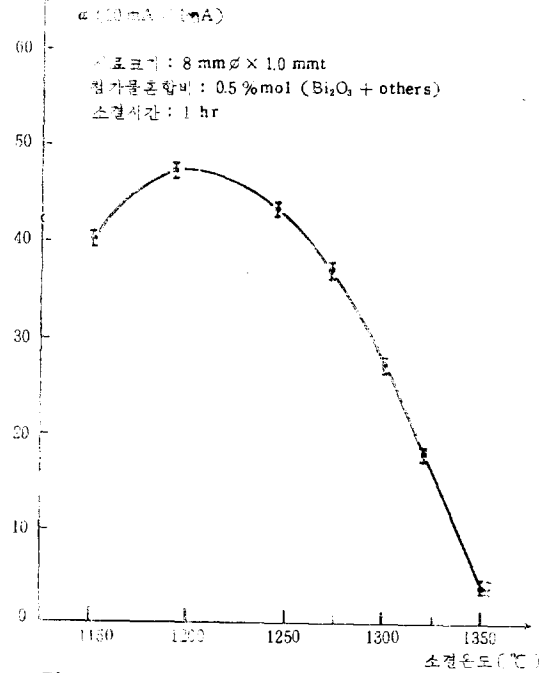


그림 7. 소결온도에 따른 비직선지수 $\alpha(10\text{mA}/1\text{mA})$ 의 변화

Fig. 7. Variation of the nonlinearity exponent α vs sintering temperature

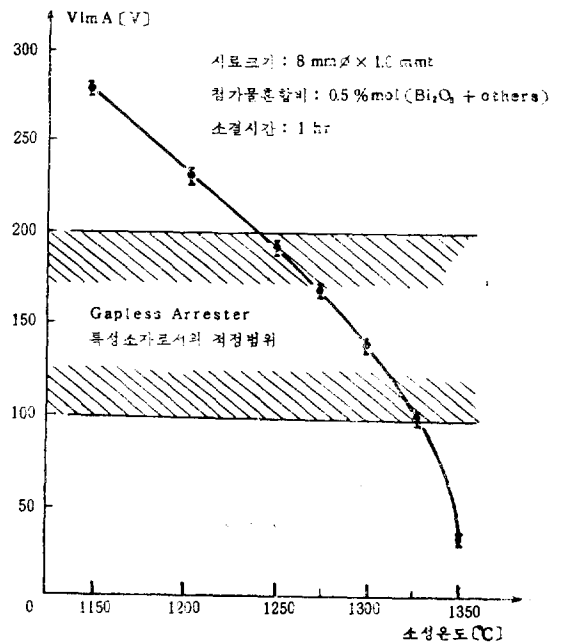


그림 8. 소결온도변화에 따른 varistor 동작개시전압특성

Fig. 8. Variation of varistor breakdown voltage($V_{1\text{mA}}$) vs. sintering temperature

정도에서 燒結이 이루어지도록 하는 것이 燒成燃料費面에서 볼 때 有利하다.

3.3 Gapless arrester素子로서의 特性

그림 9에는 大型 Varistor試料의 衝擊大電流 導電에 따른 非直線抵抗體로서의 端子電壓上昇特性이 圖示되어 있다. 實驗結果 얻어진 制限電壓比⁽⁹⁾ (clamping voltage ratio)는 그림 8로부터,

$$V_{1kA} / V_{1mA} \leq 2.0$$

정도임을 알 수 있으며 이와 같은 保護能力은 現用 SiC varistor特性素子 보다 最少限 25%~50% 以上 向上 된 값이다.

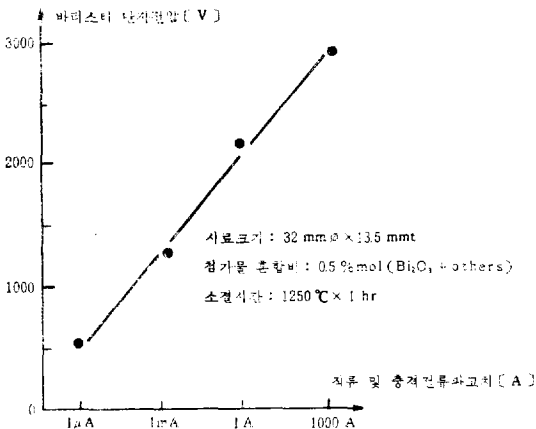


그림 9. 고전압 대전류용 varistor소자의 충격전류-제한전압특성

Fig. 9. Voltage rise characteristics vs. applied surge current

또한 5000[A]×1회의 大電流 耐量試驗後에 測定된 V_{1mA} 의 變動率은 約 3% 정도에 不過하며, 따라서 surge電流 波高值가 數 kiloamperes程度인 2次 變配電系統에는 이와같은 非直線抵抗體를 gapless arrester 特性素子로 使用할 수 있다.

4. 結 論

本 研究結果로 얻어진 主要結論은 다음과 같다.

1) ZnO varistor의 金屬酸化物 原料混合비는 製品의 電壓-電流 非直線性和 動作開始電壓(V_{1mA}) 및 製造原價 등을 考慮해 볼 때 97mol.%의 ZnO粉末과 3mol.%의 金屬酸化物 添加劑(0.5%Bi₂O₃+0.5%MnO+0.5%CoO+0.5%Cr₂O₃+1.0+Sb₂O₃)로 構成시키는 것이 바람직하다.

2) ZnO varistor의 燒成溫度는 低電壓用素子の 경우 1200°C~1250°C 附近이 適合하다. 또한 高電壓用 大電流素換의 경우에는 1250°C~1275°C정도의 값을 택하는 것이 妥當하며, 이와 같은 것은 Varistor의 電壓

一電流 非直線性을 $\alpha(10mA/1mA) > 30$ 으로 維持하면 서도 燒結以後의 單位두께당의 動作開始電壓(V_{1mA}/mm)을 100~200(V/mm)정도로 낮출수가 있어서 結果的으로 볼 때 定格電壓에 대한 素子の 두께를 높일 수가 있을 뿐만 아니라 衝擊電流로 인한 熱吸收容量이 增加되기 때문이다.

3) 試料에 대한 8×20μs 衝擊大電流 耐量特性은 波高值 5kA×1回 印加時에 varistor의 動作開始電壓이 約 3%程度 變化될 뿐이며, 이와 같은 衝擊大電流 放電耐量을 勘案할 때 ZnO varistor가 gapless arrester 用特性素子로서 優秀한 耐久性을 갖는 것을 實驗的으로 確證하였다.

끝으로 本 研究過程을 통하여 많은 協助을 아끼지 않았던 材料工學研究部 여러분께 심심한 謝意를 表하는 바이다.

參 考 文 獻

- [1] Matsuoka; "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics." Jap. J. Appl. Phys., vol.10, No.6, p.736, 1971.
- [2] J. Wong; "Nature of intergranular phase in nonohmic ZnO ceramics containing 0.5Mol% Bi₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., vol.57, No.8, p.357, 1974.
- [3] J. Bernasconi et al.; "Zinc oxide based varistors: A possible mechanism." Solid State Communications, vol.21, p.867, 1977.
- [4] J. Wong; "Barrier voltage measurement in metal oxide varistors." J. Appl. Phys., vol.47, No.11 p.491, 1976.
- [5] M. Inada; "Crystal phases of nonohmic zinc oxide ceramics." Jap. J. Appl. Phys., vol.17, No.1, p.1, 1978.
- [6] L.M Levinson et al.; "High-frequency and high-current studies of metal oxide varistors." J. Appl. Phys., vol.47, No.7, p.3116, 1976.
- [7] S. Nozawa et al.; "Z-trap and its application (part 1)." Fuji Review, vol.49, No.11, p.625, 1976.
- [8] D.R. Clarke; "The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a zinc oxide varistor." J. Appl. Phys., vol.49, No.4, p.2407, 1978.
- [9] E.C. Sakshaug et al.; "A new concept in station arrester design." Trans. IEEE, PAS-96, No.2, p.647, 1977.