

ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화 특성에 미치는 냉각속도의 영향

Effect of Cooling Rate on DC Accelerated Aging Characteristics of ZPCCY-Based Varistor Ceramics

남춘우, 김향숙

(Choon-Woo Nahm and Hyang-Suk Kim)

Abstract

The microstructure, $V-I$ characteristics, and stability of $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-Y_2O_3$ -based varistor ceramics were investigated with cooling rate in the range of $2\sim 8^\circ C/min$. The cooling rate relatively weakly affected the microstructure, the varistor voltage, and the leakage current in the $V-I$ characteristics. But the nonlinear exponent relatively strongly affected by cooling rate. The cooling rate also greatly affected the stability of $V-I$ and dielectric characteristics for DC accelerated aging stress. On the whole, the varistors cooled with $4^\circ C/min$ exhibited the highest performance in the densification, nonlinearity, and stability. Especially, they exhibited a high stability, in which the variation rate of the varistor voltage(V_{1mA}), the nonlinear exponent(α), and the dissipation factor($\tan \delta$) is -1.4% , -4.9% , and $+60.0\%$, respectively, under DC accelerated aging stress such as $0.95 V_{1mA}/150^\circ C/12 h$

Key Words : Stability, Cooling rate, Nonlinear exponent, Leakage current, DC accelerated aging stress

1. 서 론

ZnO 바리스터 세라믹스는 전압에 따라 저항이 비선형적으로 변하는 비오姆성 저항체이다. 이것은 마치 대항성 제너 다이오드와 흡사한 전도특성을 나타낸다. 그러나 제너 다이오드는 단일 pn 접합인데 반해 ZnO 바리스터 세라믹스는 3차원적으로 직·병렬로 연결된 다접합(multi-junction)이므로써 에너지 흡수능력이 훨씬 우수하다. 바리스터의 비선형적인 전압-전류 특성을 이용하여 전기전자시스템 및 전력설비를 다양한 양상의 이상전압(surge)으로부터 보호할 수 있다[1-3]. 특히 정보화가 급속도로 진행됨에 따라 필연적으로 수반되는

전자·정보통신용 소자의 경박단소화는 내서지력(withstanding surge)의 저하를 초래하기 때문에 바리스터의 중요성은 그 어느 때보다 한층 높아지고 있다.

최근에는 높은 비직선성과 안정성을 갖는 고품질 바리스터를 개발하기 위해서 기존의 비스무스(Bi)계 대신 프라세오디뮴(Pr)계 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[4-15]. Bi_2O_3 는 낮은 용점($825^\circ C$)으로 인해 액상소결이 일어나 높은 비직선성을 유지한 채 소결성을 향상시킬 수가 있으나 Pr_6O_{11} 은 주로 고상소결이 이루어짐으로서 첨가물에 따라 소결성과 전기적 특성과의 관계가 상반되는 경우가 많다. 즉 소결성을 향상시키기 위해 소결온도를 높이면 비직선성이 저하되고, 소결온도를 낮추면 비직선성은 높아지나 소결성이 저하되는 등의 애로가 있다.

일반적으로 바리스터 특성을 개선시키는데는 주로 첨가물의 종류, 첨가물간의 조성비, 소결온도,

동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 가야동 산24번지)
Fax : 051-890-1664
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr
2002년 4월 16일 접수, 2002년 5월 17일 1차 심사완료,
2002년 5월 27일 최종 심사완료

소결시간, 소결분위기 등의 변화를 통해서 이루어져 왔다. 그러나 소결과정 중의 또 하나의 중요한 것은 냉각율로서 이에 대한 특성변화의 연구는 매우 미미하며, Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에서는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 소결 공정시 냉각속도를 변화시켜 미세구조, 전압-전류 특성 및 DC 가속열화특성에 냉각속도가 미치는 영향을 조사하여 이의 적용을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+0.5 mol% Y₂O₃의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 후 24시간 동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하고 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승온율을 4℃/min 모든 시편에 대해 동일하게 하였으며, 1350℃에서 1시간 소결시 냉각속도를 2, 4, 6, 8℃/min으로 변화시켰다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다.

V-I 특성은 Keithley 237 unit를 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(I_ℓ)는 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 α=(log J₂-log J₁)/(log E₂-log E₁)의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E₁과 E₂는 J₁=1 mA/cm²와 J₂=10 mA/cm²에 각각 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의 V-I 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스- 0.80 V_{1mA}/90℃/12 h
- 2차 스트레스- 0.85 V_{1mA}/115℃/12 h
- 3차 스트레스- 0.90 V_{1mA}/120℃/12 h
- 4차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/125℃/12 h
- 5차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/150℃/12 h

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차의 중첩된 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수(K_T)는 다음과 같은 식으로부터 계산하였다. I_ℓ=I_{ℓ0}+K_Tt^{1/2}을 이용해서 계산하였다. 여기서 I_ℓ은 시간 t에서 누설전류, I_{ℓ0}는 t = 0에서 I_ℓ이다[15].

2.3 미세구조 관찰

전기적 측정이 완료된 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 에칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식, d=1.56C_{eff}/MN_{eff} (C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정되었다[16]. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, ρ=Wρ_o/(W-W_o)(ρ_o는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_o는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 냉각속도에 따른 미세구조를 나타낸 것으로 냉각속도가 증가할수록 전체 소결시간이 다소 짧아지는 관계로 평균 결정립 크기(d)는 감소하는 것으로 나타났다. 밀도(ρ)는 5.22~5.34 g/cm³로 냉각속도에 따른 밀도 변화가 거의 없지만, 8℃/min이 상대적으로 낮게 나타났다. 평균 결정립 크기(d), 밀도(ρ), 수축율(S), 기공율(P) 등의 상세한 미세구조 파라미터는 표 1에 요약하여 나타내었다.

그림 2는 냉각속도에 따른 E-J 특성 곡선을 나타낸 것으로 상세한 V-I 특성 파라미터는 표 1에 나타내었다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 183.0~196.5 V/mm, 누설전류(I_ℓ)는 1.3~2.2 μA로 전체적으로 큰 변화가 없는 것으로 보아 냉각속도의 의존성이 약한 것으로 나타났다. 그러나 비직선 지수(α)는 냉각속도에 따라 56.8~42.8 범위로 감소함으로써 상대적으로 V_{1mA}와 I_ℓ에 비해 냉각속도의 영향이

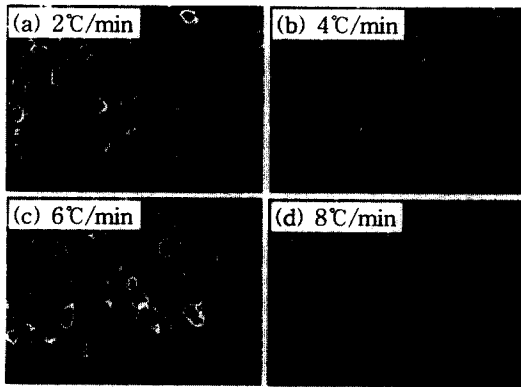


그림 1. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 미세구조 사진.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCY-based varistors with cooling rate.

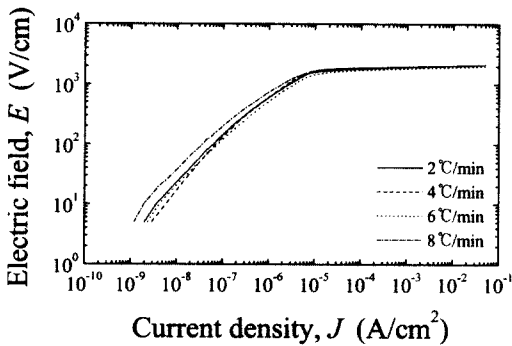


그림 2. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 2. The E-J characteristics of ZPCCY-based varistors with cooling rate.

표 1. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 미세구조 및 V-I 특성 파라미터.

Table 1. The microstructure and V-I characteristic parameters of ZPCCY-based varistors with cooling rate.

Cooling rate (°C/min)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	S (%)	P (%)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_t (μA)
2	11.7	5.32	18.1	8.0	196.5	2.3	56.8	1.6
4	11.4	5.34	18.5	7.6	194.5	2.2	51.2	1.3
6	10.7	5.32	18.1	8.0	183.0	2.0	43.1	2.2
8	10.7	5.22	17.8	9.7	192.5	2.1	42.8	1.5

큰 것으로 나타났다.

그림 3은 냉각속도에 따른 안정성을 조사하기 위해 DC 가속열화 스트레스 동안 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 스트레스 조건이 가혹해짐에 따라 누설전류의 크기로 보아 냉각속도 4°C/min으로 냉각된 바리스터가 상대적으로 가장 안정성이 높을 것으로 예상할 수 있다. 냉각속도가 클수록 누설전류가 높고 PCLC(positive creep of leakage current) 현상이 커짐에 따라 안정성이 상대적으로 낮아질 것으로 보인다.

냉각속도에 따른 DC 가속열화 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터의 변화를 그림 4에 나타내었으며, 표 2에 4, 5차 스트레스 후의 파라미터 값과 변화율의 값을 요약하여 나타내었다. 5차 스트레스 후의 특성 파라미터 변화율이 가장 큰 것은 8°C/min로 냉각된 바리스터로 이것은 다른 냉각속도의 것보다 상대적으로 밀도가 낮은 데 그 원인이 있는 것으로 추정된다. 한편 2°C/min과 6°C/min로 냉각된 바리스터를 비교하면 6°C/min로 냉각된 바리스터가 그림 3에서 나타낸 바와 같이 스트레스에 따라 누설전류가 높고, 표 1에서도 밀도는 같으나, 누설전류가 오히려 더 큼에도 불구하고 실제 파라미터의 변화율이 더 낮게 나타남으로서 세라믹스의 밀도가 높고, 누설전류가 낮은 경우에 안정성이 높고, 누설전류보다 밀도가 상대적으로 안정성에 더 큰 영향을 미친다는 실험적 사실과는 상치되는 결과이다[17,18]. 따라서 소자간에 비슷한 밀도, 비슷한 누설전류의 경우에는 밀도와 누설전류 만으로는 안정성이 높고 낮음을 평가하기는 어려운 것으로 판단된다. 4°C/min로 냉각된 바리스터도 상대적으로 밀도가 높고 누설전류가 낮아 안정성이 높아졌다고 볼 수 있지만 아마도 계면상태와도 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 입계 부

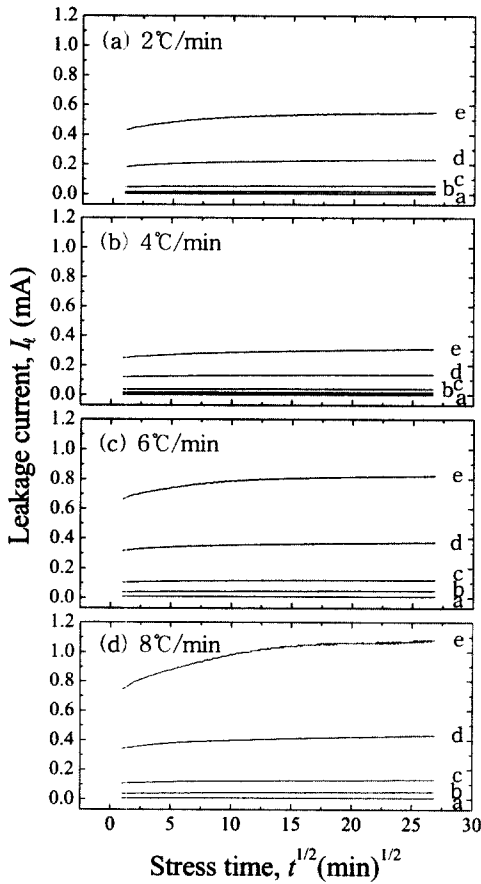


그림 3. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 동안의 누설전류: a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 3 The leakage current of ZPCCY-based varistors with cooling rate during DC accelerated aging stress: a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

근의 공핍층 내에 존재하는 보상되지 않고, 공간적으로 유동적인 +1가 혹은 +2가 Zn_i가 입계 쪽으로의 이동에 대한 구동력이 냉각속도에 의존한다는 가정 하에 냉각속도가 안정성에 영향을 미치는 것으로 추측된다. 다시 말해서 Zn_i 이동의 구동력이 8→2→6→4°C/min의 냉각속도 순으로 점점 작아지는 것에 따라 DC 가속열화 스트레스에 따른 안정성도 상기 냉각속도 순으로 점점 높아지는 것으로 판단된다. 2°C/min로 냉각된 바리스터는 초

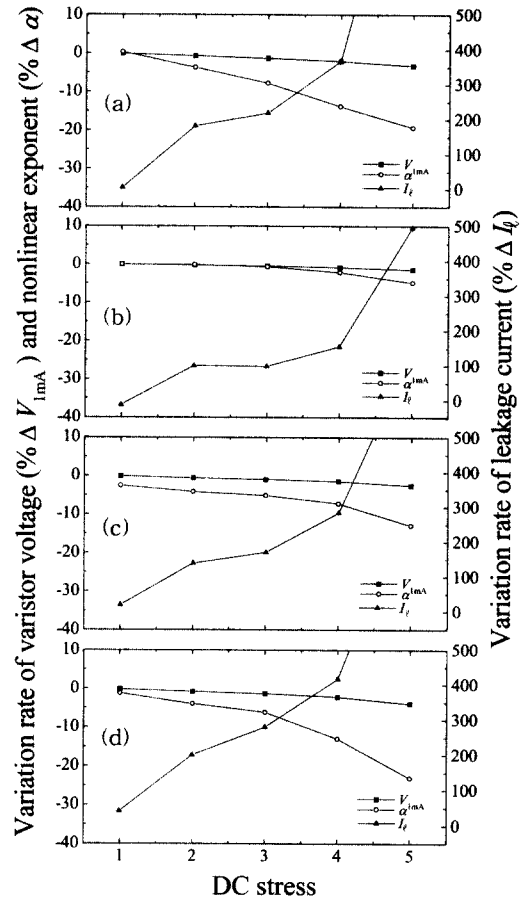


그림 4. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터 변화율. (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 6°C/min, (d) 8°C/min.

Fig. 4. The variation rate of V-I characteristic parameters of ZPCCY-based varistors after DC accelerated aging stress with cooling rate. (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 6°C/min, and (d) 8°C/min.

기 특성이 가장 우수하였지만 5차 스트레스 후의 비직선 지수 ($\alpha = 45.8$)가 4°C/min의 경우보다 작으며, 누설전류 변화율($\% \Delta I_l$)이 무려 +1142.2%에 달해 안정성이 낮은 것으로 나타났다.

가장 높은 안정성을 보이는 4°C/min으로 냉각된 바리스터는 5차 스트레스에서 바리스터 전압 변화

표 2. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터.

Table 2. The variation rate of V-I characteristic parameters of ZPCCY-based varistors after DC accelerated aging stress with cooling rate.

Cooling rate (°C/min)	Stress condition	K_T ($\mu A \cdot h^{-1/2}$)	V_{ImA} (V/mm)	$\% \Delta V_{ImA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_t (μA)	$\% \Delta I_t$
2	initial		196.5	0	56.8	0	1.6	0
	4th	7.5	192.6	-2.0	49.0	-13.8	7.5	367.7
	5th	11.8	190.3	-3.2	45.8	-19.4	20.0	1142.2
4	initial		194.5	0	51.2	0	1.3	0
	4th	2.5	193.0	-0.8	50.1	-2.2	3.4	154.6
	5th	10.4	191.7	-1.4	48.7	-4.9	7.9	495.5
6	initial		183.0	0	43.1	0	2.2	0
	4th	7.7	180.3	-1.5	40.0	-7.3	8.3	283.9
	5th	12.4	178.3	-2.6	37.5	-13.0	18.4	749.8
8	initial		192.5	0	42.8	0	1.5	0
	4th	14.4	188.2	-2.2	37.2	-13.0	8.0	416.9
	5th	30.1	184.8	-4.0	32.9	-23.2	16.1	946.8

표 3. 냉각속도에 따른 ZPCCY계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 유전특성 파라미터.

Table 3. The variation rate of dielectric characteristic parameters of ZPCCY-based varistors after DC accelerated aging stress with cooling rate.

Cooling rate (°C/min)	Stress condition	ϵ_{APP}'	$\% \Delta \epsilon_{APP}'$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$	ϵ_{APP}''	$\% \Delta \epsilon_{APP}''$	τ_P (μs)
2	initial	1693.5	0	0.033	0	55.9	0	1.36
	4th	2071.2	22.3	0.073	122.4	151.9	172.0	-
	5th	2135.5	26.1	0.077	132.4	163.8	193.1	1.76
4	initial	1589.8	0	0.043	0	68.8	0	1.55
	4th	1594.2	0.3	0.048	10.6	76.4	11.0	1.55
	5th	1619.7	1.9	0.069	60.0	112.3	63.2	1.64
6	initial	1818.2	0	0.039	0	70.31	0	1.36
	4th	1986.3	9.3	0.075	92.8	148.3	110.9	1.64
	5th	2076.7	14.2	0.091	133.9	188.0	167.4	1.36
8	initial	1733.5	0	0.036	0	62.4	0	1.28
	4th	1931.2	11.4	0.085	135.3	163.6	162.0	1.53
	5th	2053.3	18.5	0.105	191.4	215.4	245.0	1.54

율($\% \Delta V_{ImA}$)이 -1.4%, 비직선 지수 변화율($\% \Delta \alpha$)이 -4.9%, 누설전류 변화율($\% \Delta I_t$)이 +495.5%를 나타냄으로서 다른 냉각속도와 비교시 훨씬 낮은

것이다. 또한 노화율 계수도 가장 낮은 것($K_T = 10.4 \mu A \cdot h^{-1/2}$)으로 나타났다. 이 바리스터의 안정성이 우수하다는 것은 표 3에 나타난 가속열화

에 따른 유전특성 파라미터에서도 확인할 수 있다. 4°C/min로 냉각된 바리스터는 절보기 비유전율 변화율($\% \Delta \epsilon_{APP}$)이 +1.9%, 손실계수 변화율($\% \Delta \tan \delta$)이 +60.0%, 절보기 유전손율 변화율($\% \Delta \epsilon_{APP}$)이 +63.2%로서 다른 바리스터보다 상대적으로 안정성이 훨씬 높다는 것을 알 수 있다. V-I 특성에서와 마찬가지로 유전특성의 변화에서도 안정성은 8→2→6→4°C/min의 냉각속도 순으로 높은 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃ 산화물로 구성되는 ZPCCY계 바리스터 세라믹스를 소결시 냉각속도가 미세구조적, 전기적 특성 및 DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성에 미치는 영향을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 미세구조적으로 평균 결정립 크기 및 밀도는 냉각속도에 따라 큰 변화는 없었으나 상대적으로 냉각속도가 가장 빠른 8°C/min의 경우에 다소 낮아졌다.
2. 비직선 지수는 냉각속도가 커짐에 따라 56.80~42.79 범위로 감소함으로써 바리스터 전압과 누설전류와는 달리 냉각속도에 크게 영향을 받았다.
3. DC 가속열화 스트레스에 대한 전기적 안정성은 4°C/min로 냉각된 바리스터가 가장 높은 안정성을 나타내었다.
4. 4°C/min로 냉각된 바리스터의 바리스터 전압 변화율, 비직선 지수 변화율, 누설전류 변화율, 손실계수 변화율은 DC 가속열화 스트레스 0.95 V_{1mA}/150°C/12h에서 각각 -1.4%, -4.9%, +495.5%, +60.0%를 나타내었다.

이상에서 냉각속도를 조절함으로써 DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성을 개선시킬 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다

참고 문헌

- [1] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [2] 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用", 學獻社, p. 149, 1990.
- [3] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法", 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [4] S.-Y. Chun, K. Shizoaki, and N. Mizutani, "Formation of varistor characteristics by the grain-boundary penetration of ZnO-PrO_x liquid into ZnO ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 11, p. 3065, 1999.
- [5] N. Ohashi, S. Mitarai, and O. Fukunaga, "Magnatization and electric properties of Pr-doped ZnO", J. Electroceram., Vol. 4, No. S1, p. 61, 1999.
- [6] S.-Y. Chun and N. Mizutani, "Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects", Mater. Sci., and Engin., Vol. B79, No. 1, p. 1, 2001.
- [7] H. H. Hng and K. M. Knowles, "Microstructure and current-voltage characteristics of praseodymium-doped zinc oxide varistors containing MnO₂, Sb₂O₃ and Co₃O₄", J. Mater. Sci., Vol. 37, No. 6, p. 1143, 2002.
- [8] 남춘우, 윤한수, 류정선, "ZPCCY계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [9] 남춘우, 류정선, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 전기적 성질", 전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 362, 2001.
- [10] 남춘우, 정영철, 김향숙, "Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적, 유전적 특성에 DC 가속열화 거동에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권, 3호, p. 244, 2002.
- [11] 남춘우, 류정선, 김향숙, 정영철, "Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 808, 2001.
- [12] C.-W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ ceramic varistors", Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182, 2001.
- [13] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu,

"The nonlinear properties and d.c degradation characteristics of ZPCCE based varistors", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, No. 5, p. 393, 2001.

- [14] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er_2O_3 addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr_6O_{11} -based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.
- [15] C.-W. Nahm and J.-S. Ryu, "Influence of sintering temperature on varistor characteristics of ZPCCE-based ceramics", Mater. Lett., Vol. 53, No. 1-2, p. 110, 2002.
- [15] J. Fan and R. Freer, "The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 9, p. 4795, 1995.
- [16] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.
- [17] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly stable nonohmic characteristics of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 based varistors", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, No. 9, p. 725, 2000.
- [18] C.-W. Nahm, "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy_2O_3 doped Pr_6O_{11} -Based ZnO varistors", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 4, p. 545, 2001.