

ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 전기적 특성 및 안정성

The Electrical Properties and Stability of ZPCCY-Based Ceramic Varistors with Sintering Temperature

정영철, 류정선, 남춘우

(Young-Chul Jung, Jung-Sun Ryu, Choon-Woo Nahm)

Abstract

The electrical properties and stability of ZPCCY-based varistors composing of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃ ceramics were investigated with sintering time. As sintering time is increased, the nonlinear exponent decreased in the range of 51.19~26.70. Among varistors having above 30 in nonlinear exponent, for the varistor sintered for 1h, the nonlinearity was superior to the stability comparatively and, in the case of 2h, the stability was superior to the nonlinearity relatively. Consequently, it is estimated that the varistors sintered for 1~2h will be applied to various fields by trade-off between nonlinearity and stability.

Key Words : ZPCCY, Sintering time, nonlinear exponent, Stability.

1. 서 론

1968년 M. Matsuoka에 의해 개발된 ZnO 바리스터는 높은 비직선성을 가지는 전압의존성 세라믹 반도체 소자이다[1-2]. 또한 ZnO 바리스터는 다결정성 세라믹스 소자로서 많은 결정립을 가지고 있으며 하나의 결정립과 결정립 사이의 입계로 구성되는 μ -바리스터는 단일 접합소자인 Si 다이오드와 동일하게 볼 수 있다. 따라서 3차원 직·병렬로 분포되어 있는 개개의 μ -바리스터가 에너지를 흡수하므로 단일 접합소자 보다 에너지 흡수능력이 훨씬 뛰어난 것이 큰 특징이라 할 수 있겠다[3]. 이러한 높은 에너지 흡수능력은 요즈음과 같은 산업·정보화 사회의 최첨단기기 보호에 있어서 필요 불가결한 요소이다. 따라서 뛰어난 에너지 흡수능력과 더불어 높은 비직선성을 가지는 ZnO

바리스터의 필요성은 점차 커지고 있다. 최근에는 바리스터 특성을 한층 향상시킨 것으로 알려진 Pr₆O₁₁계 바리스터가 국내에서 활발히 연구되고 있다[4-5]. 모든 세라믹스가 그러하듯 ZnO 바리스터도 그 특성변화에 있어서 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 크게 의존하는데, 바리스터 특성에 있어서 우수한 것으로 보고된 바 있는 ZPCCY계 바리스터에 대해 소결시간을 변화시켜 전기적 특성 및 안정성을 조사하고 그 응용 가능성을 검토하고자 한다[6-7].

2. 실험 방법

97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+0.5 mol% Y₂O₃의 시료 조성식에 따라 전자저울로 10 μ g의 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 24시간 불밀하였고, 120°C에서 12시간 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소하

동명대학교 전기공학과
(부산광역시 가야동 산24번지,
Fax: 051-890-1669
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr)

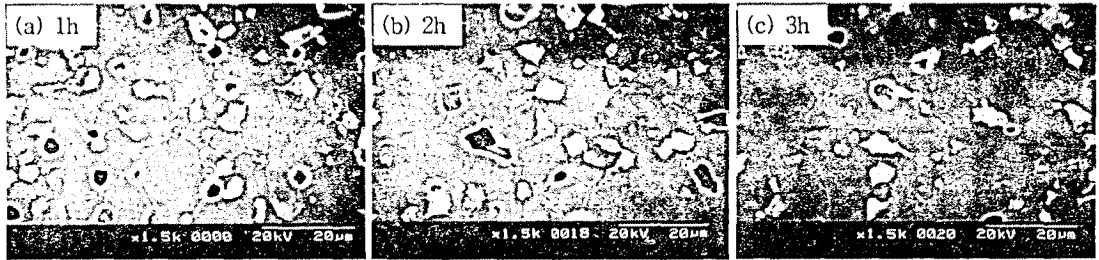


그림 1. ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 미세구조.

Fig. 1. The micrographs of ZPCCY-based ceramic varistors with sintering time.

였다. 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 2.0 mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 온도 승·하강율 (4°C/min)로 1350°C에서 각각 1, 2, 3시간으로 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마한 후, Ag 전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다.

V-I 특성은 실온에서 Current/Voltage Source Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm²까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(J_l)는 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 다음의 관계식으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{(\log J_2 - \log J_1)}{(\log E_2 - \log E_1)}$$

여기서 E_1 과 E_2 는 $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ 와 $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ 에 각각 대응되는 전계이다.

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

- 1차 스트레스- 0.80 $V_{1mA}/90^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 2차 스트레스- 0.85 $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 3차 스트레스- 0.90 $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 4차 스트레스- 0.95 $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/12\text{h}$
- 5차 스트레스- 0.95 $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/12\text{h}$

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 DC 스트레스 완료 후, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차의 중첩된 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1350°C에서 각각 1, 2, 3시간 소결된 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진으로 소결시간이 1~3시간으로 증가시 ZnO 결정립 및 Pr_6O_{11} 와 Y_2O_3 의 석출로 만들어진 벌크 입간상을 제외한 다른 상은 나타나지 않았는데, 이처럼 Pr_6O_{11} 계 세라믹 바리스터는 소결시간에 따른 첨가물간에 반응성이 낮아 많은 상이 생성되지 않음을 알 수 있다. 평균 결정립 크기(d)는 소결시간에 따라 11.40~15.98 μm 범위로 증가함으로써 소결시간이 결정립 크기에 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다. 바리스터의 안정성에 큰 영향을 미치는 밀도(ρ)는 소결시간의 증가에 따라 5.34~5.54 g/cm³로, 각 소결시간에서 전반적으로 높은 치밀성을 나타내었다. 수축율(S), 기공율(P) 등과 같은 자세한 미세구조 파라미터는 표 1에 나타내었다.

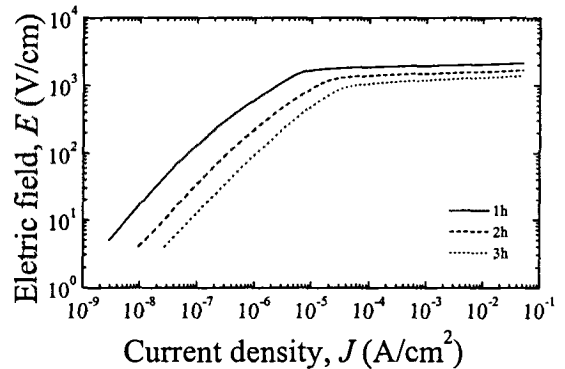


그림 2. ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 E-J 특성.

Fig. 2. E-J characteristics of ZPCCY-based ceramic varistors with sintering time.

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

Table 1. The microstructure parameters and V-I characteristic parameters of ZPCCY-based ceramic varistors with sintering time.

Sintering time (h)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	S (%)	P (%)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_e (μA)
1	11.40	5.34	18.53	7.65	194.54	2.22	51.19	1.32
2	13.91	5.41	18.99	6.38	149.25	2.08	38.62	3.87
3	15.98	5.54	19.46	4.19	119.68	1.91	26.70	8.35

그림 2는 소결시간에 따른 ZPCCY계 세라믹 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성 곡선을 나타낸 것으로 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 소결시간의 증가에 따라 194.54~152.24 V/mm 범위로 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 결정립 크기의 증가에 의한 유효 입계수 감소에 따른 결과라 할 수 있겠다. 비직선 지수(α)는 소결시간의 증가에 따라 51.19~26.70으로 감소하였고, 누설전류(I_e)는 1.32~8.35 μA 로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 쇼트키 장벽높이에 기인하는 것으로서 소결시간의 증가에 따라 장벽높이가 감소하여 터널링에 의해 형성되는 전류보다 열전자 방출에 의해 형성되는 전류의 상대적인 증가에 의한 결과로 사료된다. 자세한 V-I 특성 파라미터는 표 1에 나타내었다.

그림 3은 비직선성이 우수한 $\alpha > 30$ 인 바리스터에 대해서만 DC 스트레스를 인가하여 그에 따른 누설전류 변화를 나타낸 것이다. 바리스터의 안정성에 있어서 밀도와 누설전류는 중요한 인자로 작용하는데, 1, 2시간 소결된 바리스터 모두 높은 치밀성과 낮은 누설전류로 인하여 5차에 걸친 연속적인 DC 스트레스 하에서도 열폭주 현상은 일어나지 않았다. 3차 스트레스까지는 두 바리스터의 누설전류 변화가 작고 변화폭도 비슷하나 4~5차 스트레스에서, 2시간 소결된 바리스터의 스트레스 인가동안의 누설전류는 일정한데 반해 1시간 소결된 바리스터는 차츰 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 2시간 소결된 바리스터의 안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

그림 4는 소결시간별 DC 스트레스에 따른 V-I 파라미터 변화율을 나타낸 것으로 1시간 소결된 바리스터는 누설전류($\% \Delta I_e$) = +495.45로서 다소 높은 하나 전압 변화율($\% \Delta V_{1\text{mA}}$) = -1.44%, 비직선 지수 변화율($\% \Delta \alpha$) = -4.85%로 비교적 낮은 변화율을 나타내었으며, 2시간 소결된 바리스터는 $\% \Delta$

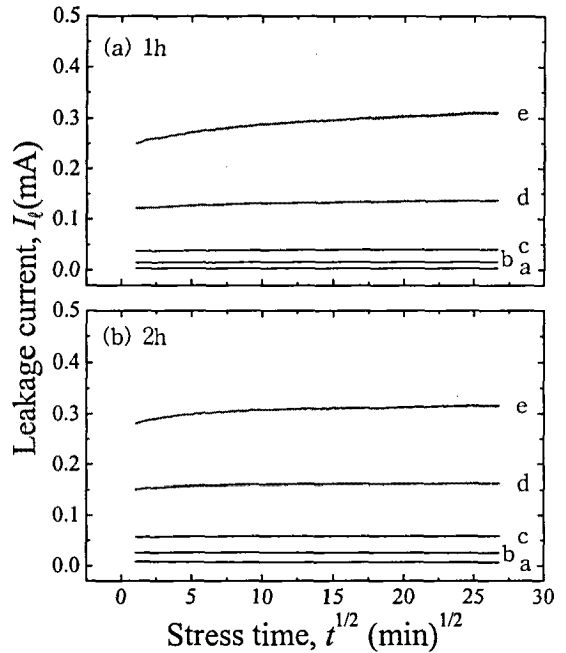


그림 3. ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 DC 스트레스 동안의 누설전류. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 3. The leakage current of ZPCCY-based ceramic varistors with sintering time. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

$V_{1\text{mA}} = -0.77\%$, $\% \Delta \alpha = -1.99\%$, 그리고 $\% \Delta I_e = +74.94\%$ 로 상대적으로 높은 안정성을 보였다. 2시간에 대한 변화율은 다른 Pr_6O_{11} 계 바리스터보다 낮게 나타남으로서 안정성이 우수한 것으로 평가된다. 결과적으로 1시간 소결시는 비직선성이 상대적으로 우수하였으며, 2시간 소결시는 상대적으로 안정성이 우수하므로 실용 가능성 측면에서 trade-

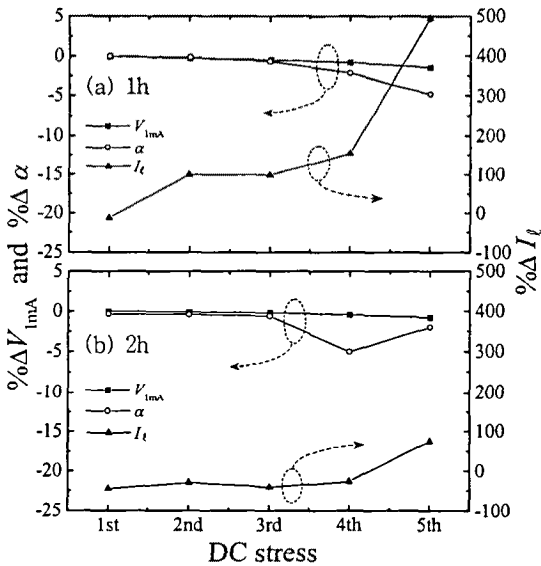


그림 4. ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 DC 스트레스 후의 V-I 특성 파라미터 변화율.

Fig. 4. The variation rate of V-I characteristic parameters of ZPCCY-based ceramic varistors after DC stress with sintering time.

off가 요구된다. 즉 1시간 소결된 바리스터는 써지 흡수기에, 2시간 소결된 바리스터는 써지 어레스터에 응용 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 ZPCCY계 세라믹 바리스터의 소결시간에 따른 전기적 특성 및 안정성을 조사하였다. 1시간 소결된 바리스터의 비직선 지수는 51.19, 누설전류는 $1.32 \mu\text{A}$ 로 가장 뛰어난 비직선성을 보였으며, 소결시간의 증가는 비직선성의 저하를 초래하였다. 1시간 소결된 바리스터는 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라 5차에 걸친 스트레스에서도 2시간의 경우보다는 다소 떨어지지만 $\% \Delta V_{1\text{mA}} = -1.44\%$, $\% \Delta \alpha = -4.85\%$ 그리고 $\% \Delta I_t = +495.45\%$ 로서 안정성에서도 우수함을 보였다. 2시간 소결된 바리스터는 비직선성은 1시간의 경우보다 떨어지지만 만족할 만한 비직선 지수를 나타내었고, 안정성에 있어서도 $\% \Delta V_{1\text{mA}} = -0.77\%$, $\% \Delta \alpha = -1.99\%$ 그리고 $\% \Delta I_t = +74.94\%$ 로서 상대적으로 높을 뿐

만 아니라 기존의 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터와 비교 하더라도 매우 우수한 안정성을 나타내었다. 따라서 1~2시간 소결에 따른 비직선성과 안정성을 trade-off함으로서 충분히 실용 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736-746, 1971.
- [2] -ノ瀬 昇, "電子セラミクス," オーム社, pp. 90-93, 1985.
- [3] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 46, pp. 1332-1341, 1975.
- [4] C.-W. Nahm, "The Nonlinear Properties and Stability of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ Ceramic Varistors," Mater. Lett., Vol. 47, pp. 182-187, 2001.
- [5] C.-W. Nahm, "The Electrical Properties and d.c. Degradation Characteristics of Dy₂O₃ Doped Pr_6O_{11} -Based ZnO Varistors," J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 445-453, 2001.
- [6] 남춘우, 윤한수, 류정선, "Y₂O₃ 첨가에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 전기적 특성," 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1676-1678, 2000.
- [7] 남춘우, 윤한수, 류정선, "Y₂O₃가 첨가된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 d.c. 스트레스에 따른 안정성," 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp. 551-554, 2000.