

소결온도에 따른 Zn-Pr-Co-Cr-La 산화물계 바리스터의 DC 가속열화 특성

DC Accelerated Aging Characteristics of Zn-Pr-Co-Cr-La Oxides-Based Varistors with Sintering Temperature

김명준¹, 유대훈¹, 박종아¹, 남춘우^{1,a}

(Myung-Jun Kim¹, Dae-Hoon Yoo¹, Jong-Ah Park¹, Choon-Woo Nahm^{1,a})

Abstract

DC accelerated aging characteristics of Zn-Pr-Co-Cr-La oxides-based varistors were investigated with various sintering temperatures. The varistors sintered at 1240°C exhibited the highest nonlinearity, with a nonlinear exponent of 79.3 and a leakage current of 0.3 μA, whereas completely degraded because of thermal runaway owing to low sintered density. The varistors sintered at 1250°C exhibited not only a high nonlinearity with the nonlinear exponent 61.4 and the leakage current 0.7 μA, but also a high stability with the variation rates of varistor voltage and nonlinear exponent are -1.01% and -10.67%, respectively, under DC stress condition such as (0.85 V_{1mA}/115°C/24 h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/24 h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/24 h)+(0.95 V_{1mA}/150°C/24 h).

Key Words : DC accelerated aging, Nonlinear exponent, Stability

1. 서론

최근 IT 산업은 첨단 반도체 소자 및 박막화된 전자부품의 개발에 힘입어 급속한 성장을 이루고 있다. 이러한 첨단소자를 내장하고, IT 산업을 주도하고 있는 전자·정보통신기기의 소형화, 고기능화, 고속화 등의 첨단화는 지금 보다도 더 가속화 될 것으로 판단된다. 이로 인해 전자·정보통신기기의 절연내력이 저하되어 각종 써지에 대해 오동작 내지는 파괴에 이르게 되는 치명적인 문제점을 안고 있다. 따라서 써지로부터 이들 기기를 보호하기 위해 전압 의존성 저항소자인 ZnO 바리스터를 사용하고 있으며, IT 산업의 안정적 성장에 중추적 역할을 담당하고 있다[1-2]. 최근에는 보다 높은 비직선성과 안정성을 갖는 고품질 바리스터

를 개발하기 위해서 기존의 비스무스(Bi)계 대신 프라세오디뮴(Pr)계 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[3-6].

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-La₂O₃(ZPCCL)계 바리스터에 소정의 DC 가속열화 스트레스를 인가에 의한 전기적 특성 변화로부터 소결온도가 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

ZnO+Pr₆O₁₁+CoO+Cr₂O₃+La₂O₃로 구성된 시료 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 전자천평으로 칭량하였다. 칭량된 시료를 24시간 동안 불밀한 후, 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 80 MPa 압력 하에서 직경이 1.0 mm 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 1240°C, 1250°C, 1260°C, 1300°C에서 각각 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로

1. 동의대학교 전기공학과

(부산광역시 부산진구 엄광로 995)

a. Corresponding Author : cwnahm@deu.ac.kr

연마한 후, Ag 전극을 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다. 전압-전류($V-I$) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류 밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압이며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1/\log(E_2/E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E_1 와 E_2 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전계이다. 누설전류(I_L)는 바리스터 전압의 80% 전압에서의 전류로 측정되었다. 유전손실계수($\tan\delta$)는 RLC 미터(QuadTech 7600)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였다. 안정성을 평가하기 위해 $V-I$ 특성을 측정할 시편에 다음과 같은 DC 가속열화 스트레스(1차 : 0.85 $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/24$ h, 2차 : 0.90 $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/24$ h, 3차 : 0.95 $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/24$ h, 4차 : 0.95 $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/24$ h)를 연속적으로 인가하였으며, 각 스트레스인가 후 $V-I$ 및 유전 측정을 실시하였다. DC 가속열화 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수(K_T)는 $I_L = I_{L0} + K_T t^{1/2}$ 와 같은 식으로 구하였다[7]. 여기서 I_{L0} 은 시간 t 에서 누설전류, I_{L0} 는 $t = 0$ 에서의 누설전류이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 ZPCCL계 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 전체 소결온도에서 ZnO 결정립과 입간상 외에 불필요한 상들이 존재하지 않는 전형적인 프라세오디뮴계 바리스터의 단순 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 1240°C ~ 1300°C의 범위로 증가함에 따라 밀도(ρ)는 5.50 ~ 5.77 g/cm³ 범위로 증가하였다.

그림 2은 소결온도에 따른 ZPCCL계 바리스터의 전계-전류밀도($E-J$) 특성을 나타낸 것이다. 특성곡선을 살펴보면 전압이 증가함에 따라 급격한 전류의 증가를 보이는 knee 부분이 있다. knee의 각 임성이 소결온도가 증가함에 따라 라운더형태로 변함을 알 수 있는데, 이것은 소결온도의 증가에 따른 비직선성의 저하를 나타내는 것이다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 소결온도가 증가함에 따라 ZnO 결정립의 증가로 인해 718.5~108.0 V/mm의 범위로 감소하였다. 비직선 지수(α)는 소결온도가 증가할수록 79.3~7.1 범위로 감소하였으며, 반대로 누

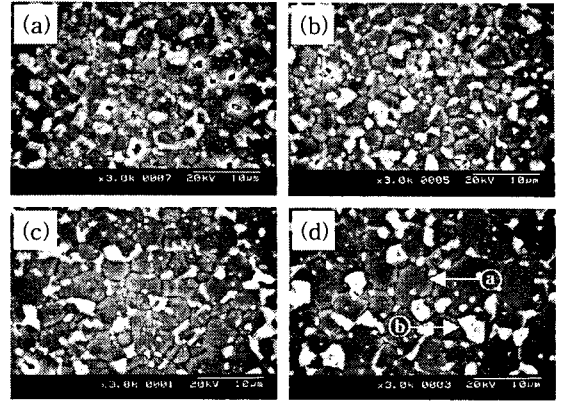


그림 1. ZPCCL계 바리스터의 소결온도에 따른 미세구조; (a) 1240°C, (b) 1250°C, (c) 1260°C, (d) 1300°C.(a) : ZnO 결정립, (b) : 입간상)

Fig. 1. Microstructure of ZPCCL-based varistors with sintering temperature; (a) 1240°C, (b) 1250°C, (c) 1260°C and (d) 1300°C.(a) : ZnO grain, (b) : Intergranular phase)

설전류는 0.3~50.6 μA 범위로 증가하였다. 한편 1 kHz에서 측정된 유전손실계수($\tan\delta$)는 0.0874 ~ 0.2839 범위로 증가하였는데 이것은 누설전류와 동일한 경향이다. 전체적으로 볼 때 1240°C에서 소결된 바리스터가 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 자세한 전기적 특성 파라미터를 표 1에 요약하였다.

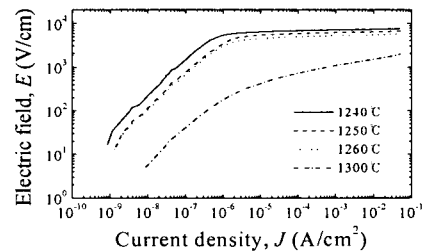


그림 2. ZPCCL계 바리스터의 소결온도에 따른 $E-J$ 특성.

Fig. 2. $E-J$ characteristics of ZPCCL-based varistors with sintering temperature.

표 1. ZPCCL계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성 파라미터.

Table 1. Microstructure and electrical characteristic parameters of ZPCCL-based varistors.

Sintering temp.	ρ (g/cm ³)	V_{1mA} (V/mm)	α	I_L (μ A)	$\tan\delta$
1240 °C	5.50	718.5	79.3	0.3	0.0874
1250 °C	5.64	625.1	61.4	0.7	0.0994
1260 °C	5.70	525.1	49.2	1.0	0.1097
1300 °C	5.77	108.0	7.1	50.6	0.2839

그림 3은 DC 가속열화 스트레스 인가동안의 ZPCCL계 바리스터의 누설전류 변화를 나타낸 것이다. 1300°C에서 소결된 바리스터는 스트레스 전의 전기적 특성이 현저히 떨어지기 때문에 DC 가속열화 시험에서 제외시켰다. 그외의 소결온도에서 소결된 바리스터의 경우 3차 스트레스까지는 각 스트레스 인가동안의 누설전류가 거의 변화가 없는 매우 안정된 특성을 보였다. 그러나 4차 스트레스 인가동안의 누설전류는 1240°C에서 소결된 바리스터의 경우 열폭주가 발생하였으며, 1250°C와 1260°C에서 소결된 바리스터는 미미한 증가를 보이며 PCLC(positive creep of leakage current)를 나타내었다. 이는 1240°C에서 소결온도를 조금 상승시켜 줌으로서 DC 가속열화 스트레스 특성의 현저한 차이를 가져와 안정성을 향상시켜 줄 수 있음을 확인할 수 있다. 표 2에 나타낸 DC 가속열화 스트레스 전·후의 전기적 특성 파라미터 변화로부터, 1240°C에서 소결된 ZPCCL계 바리스터는 3차 스트레스 후에 바리스터 전압 변화율(% ΔV_{1mA}), 비직선 지수 변화율(% $\Delta\alpha$), 및 유전손실계수 변화율(% $\Delta\tan\delta$)이 각각 -0.74%, -6.38%, 및 +4.12%로 양호한 특성을 나타내었으며, 특히 누설전류 변화율(% ΔI_L)은 -15.38%로 오히려 감소하였다. 그러나 4차 스트레스에서 급격한 누설전류의 증가로 열폭주가 발생하였는데, 이것은 높은 비직선성을 나타냄에도 불구하고 낮은 밀도 때문에 안정성이 저하된 것으로 판단된다. 한편 1250°C에서 소결된 바리스터는 4차 스트레스 후 % ΔI_L 과 % $\Delta\tan\delta$ 가 각각 +37.68%, +18.71%로 1260°C의 % ΔI_L =+20.00%, % $\Delta\tan\delta$ =+9.94% 보다 다소 크지만 누설전류와 손실계수가 각각 0.95 μ A, 0.1180으로 1260°C의

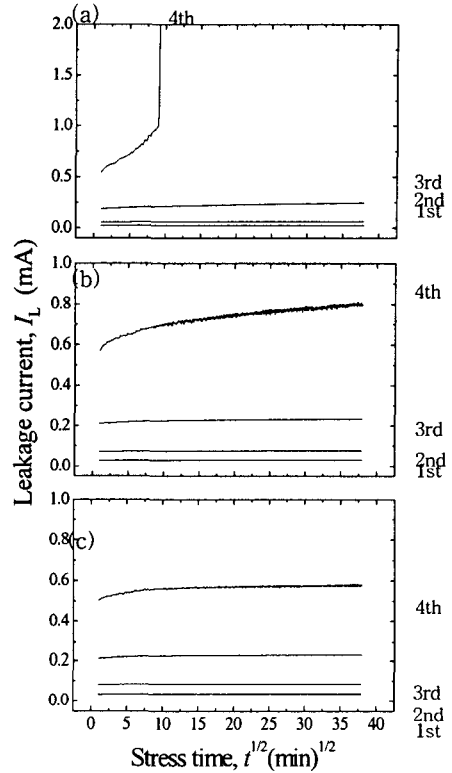


그림 3. DC 가속열화 스트레스 인가동안의 ZPCCL계 바리스터의 소결 온도에 따른 누설전류 변화; (a) 1240°C, (b) 1250°C, (c) 1260°C.

Fig. 3. Leakage current of ZPCCL-based varistors during DC accelerated aging stress with sintering temperature; (a) 1240°C, (b) 1250°C, and (c) 1260°C.

1.20 μ A, 0.1206 보다 낮기 때문에 1250°C와 1260°C에서 소결된 바리스터중 어느 것이 안정성이 우수하다고 말할 수 없다. 그러나, % ΔV_{1mA} 와 % $\Delta\alpha$ 를 살펴보면 1250°C에서 소결된 바리스터가 % ΔV_{1mA} =-1.01%, % $\Delta\alpha$ =-4.82%로 1260°C의 % ΔV_{1mA} =+1.87%, % $\Delta\alpha$ =-10.67%에 비해 변화량이 낮기 때문에 안정성이 다소 우수한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 소결온도에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-La₂O₃ 바리스터의 DC 가속열화 스트레스

그림 3. ZPCCL계 바리스터의 DC 가속 열화 스트레스전·후 전기적 특성 파라미터.

Fig. 3. Electrical characteristic parameters of ZPCCL-based varistors before and after DC accelerated aging stress.

Sintering temp.	Stress condition	V_{1mA} (V/mm)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
1240°C	before	718.47	0	79.25	0	0.26	0	0.0874	0
	1st	716.41	-0.29	79.25	0	0.20	-23.08	0.0877	0.34
	2nd	715.16	-0.46	77.74	-1.91	0.20	-23.08	0.0886	1.37
	3rd	713.15	-0.74	74.19	-6.38	0.22	-15.38	0.0910	4.12
	4th	Thermal runaway							
1250°C	before	625.13	0	61.37	0	0.69	0	0.0994	0
	1st	622.76	-0.38	58.96	-3.93	0.75	8.70	0.1038	4.43
	2nd	621.42	-0.59	58.22	-5.13	0.71	2.90	0.1056	6.24
	3rd	620.15	-0.80	57.41	-6.45	0.80	15.94	0.1064	7.04
	4th	618.83	-1.01	58.41	-4.82	0.95	37.68	0.1180	18.71
1260°C	before	525.10	0	49.22	0	1.00	0	0.1097	0
	1st	523.13	-0.38	48.51	-1.44	1.04	4.00	0.1234	12.49
	2nd	521.88	-0.61	48.16	-2.15	0.88	-12.00	0.1241	13.13
	3rd	520.62	-0.85	47.34	-3.82	1.12	12.00	0.1219	11.12
	4th	534.91	1.87	43.97	-10.67	1.20	20.00	0.1206	9.94

특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 소결온도의 증가는 바리스터의 비직선성을 저하시켰다.
2. DC 스트레스에 의한 전기적 특성 변화는 바리스터 전압, 비직선 지수, 누설전류의 순서로 커졌다.
3. 1240°C에서 소결된 바리스터는 높은 비직선성을 나타내었으나 낮은 밀도로 인하여 열폭주가 발생하였다.
4. 바리스터 전압과 비직선 지수의 변화는 1250°C에서, 누설전류와 유전손실계수의 변화는 1260°C에서 소결된 바리스터에서 각각 낮게 나타났다.

결론적으로 DC 스트레스 이전의 전기적 특성 파라미터를 고려하였을 때 1250°C에서 소결된 바리스터가 가장 우수한 DC 가속열화 특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] 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.
 [2] A. B. Alles and V. L. Burdick, “The effect

of liquid-phase sintering on the properties of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors”, J. Appl. Phys., Vol 70, p. 6883, 1991.

[3] C.-W. Nahm, “The nonlinear properties and stability of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Er_2O_3 ceramic varistors”, Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182, 2001.
 [4] C.-W. Nahm, and B.-C. Shin, “Effect of sintering temperature on electrical properties and stability of Pr_6O_{11} -based ZnO varistor”, Mater. Sci., Vol 13, p. 111, 2002.
 [5] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, “Highly stable electrical properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 -based varistor ceramics”, Mater. Lett., Vol 57, No. 7, p. 1322, 2003.
 [6] C.-W. Nahm, “Microstructure and electrical properties of Y_2O_3 doped ZnO- Pr_6O_{11} -based varistor”, Mater. Lett., Vol 57, No. 7, p. 1317, 2003.
 [7] J. Fan and R. Freer, “The Role Played by Ag and Al Dopants in Controlling the Electrical Properties of ZnO Varistors”, J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 9, p. 4795, 1995.