

Zn-Pr-Co-Cr-Tb계 바리스터의 전기적 특성 및 안정성에 소결온도가 미치는 영향

남춘우[†]

동의대학교 전기공학과

Effect of Sintering Temperature on Electrical Properties and Stability of Zn-Pr-Co-Cr-Tb-Based Varistors

Choon-Woo Nahm[†]

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2007년 4월 5일 받음, 2007년 6월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The electrical properties and its stability of Zn-Pr-Co-Cr-Tb-based varistors were investigated for different sintering temperatures. As the sintering temperatures increased, the varistor voltage decreased in the range of 705.2~299.1 V/mm, the nonlinear coefficient decreased in the range of 42.4~31.7, and the leakage current was in the range of 1.0~1.7 μ A. The stability of electrical characteristics increased with the increase of sintering temperature. The varistors sintered at 1350°C marked the high electrical stability, with $\% \Delta V_{1mA} = +0.1\%$, $\% \Delta \alpha = +3.2\%$, and $\% \Delta I_L = +117.6\%$ for DC accelerated aging stress state of 0.95V_{1mA}/150°C/24 h.

Key words sintering temperature, electrical properties, stability, DC accelerated aging stress, varistors.

1. 서 론

오늘날 시스템의 대부분이 외형적으로는 소형화, 경량화되고, 기능적으로는 반도체화로 고성능화되었지만, 그에 따른 전자기기나 설비의 절연내력은 필연적으로 저하되고, 저전압 동작에 따른 내שר지력이 저하하여 썬지로부터 보호 필요성이 한층 커졌다. 이런 이유로 전기적 특성이 우수하고 각종 스트레스에 대해 안정성이 우수한 바리스터를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

바리스터는 보호되어야 할 소자 또는 회로에 병렬로 연결되어 정상전압이 인가시에는 미소의 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하나 과도이상전압이나 썬지인가 동안은 매우 높은 도전성으로 스위칭되어 높은 전류를 대지로 방전시킨다. 그리고 다시 정상상태로 스위칭된다. 이는 바리스터가 높은 비선형성의 전류-전압 성질을 가지고 있기 때문이다. 이를 이용하여 바리스터는 크기에 따라 각종 전자기기의 반도체 소자 및 회로시스템이나 발·송·배전 및 전철 차량용 전력설비를 각종 썬지로부터 보호하는데 응용된다.^{1,4)} 안정성 정도에 따라 파괴됨없이 반복적으로 동일한 작용을 하게 된다.

바리스터는 다른 세라믹스 소자와는 달리 높은 에너지

를 처리해야하기 때문에 안정성과 관련된 신뢰성이 대단히 중요하다. 아무리 안정성이 뛰어나다고 하더라도 비선형성이 나쁘다든지, 아무리 비선형성이 우수하다고 하더라도 안정성이 낮다면 좋은 바리스터라고 할 수 없다. 이러한 측면에서 특성개선에 많은 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻¹⁵⁾ 일반적으로 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터에 일부 희토류 산화물 (REO: Er, Y, Dy)이 첨가되면 바리스터의 전기적 특성은 개선되나 소결밀도는 개선되지 않으며, 0.5 mol% 첨가시에는 현저하게 소결성이 떨어지는 경우가 있으며,⁹⁻¹⁴⁾ La₂O₃ 첨가제의 경우에는 소결성을 크게 향상시키는 것으로 보고되었다.¹⁵⁾

본 연구에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Tb₄O₁₁로 구성된 세라믹스에 대해서 소결성, 비선형성, 바리스터 전압, 안정성이 소결온도에 따라 어떻게 변하는지를 고찰하여 그 결과에 대한 응용 가능성을 탐색하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

순도 99.9%의 시료 산화아연, 프라세오디뮴 산화물(0.5 mol%), 코발트 산화물(1.0 mol%), 크롬 산화물(0.5 mol%) 및 테르븀 산화물(0.5 mol%)을 정확히 칭량하여 지르코니아 볼과 아세톤이 든 용기에 넣어 24시간동안 불밀 한 후 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시료를 마노유발을 이용하

[†]Corresponding author

E-Mail : cwnahm@deu.ac.kr (C. - W. Nahm)

여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt.% 첨가시킨 후, 균일하게 혼합하여 80 MPa의 압력으로 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 다음, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 3 가지 다른 온도 1300, 1330, 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편은 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포하고, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

2.2. 미세구조 관찰

시편의 단면을 래핑하여 0.3 μm Al_2O_3 분말로 거울 연마한 다음, 1100에서 20분간 열적 에칭한 후, SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법¹⁰⁾에 의한 식 (1)로 결정하였다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{\text{eff}}}{MN_{\text{eff}}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff} 는 테스트 선의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다. 세라믹스의 소결밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식 (2)로 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서 ρ_0 는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3. 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 Keithley 237 Unit를 사용하여 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm² 일때의 전압이고, 누설전류(I_L)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비선형 계수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (3)$$

여기서 V_1 와 V_2 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

2.4. DC 가속열화 시험

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가 전 V-I 특성을 측정 한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스-0.85 $V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/24$ h

2차 스트레스-0.90 $V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/24$ h

3차 스트레스-0.95 $V_{1\text{mA}}/125^\circ\text{C}/24$ h

4차 스트레스-0.95 $V_{1\text{mA}}/150^\circ\text{C}/24$ h

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정 하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정

하였다. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설 전류의 변화인 열화율 계수(K_T)는 식 (4)로 계산하였다.¹⁷⁾

$$I_L = I_{L_0} + K_T \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

여기서 I_L 은 시간 t에서 누설전류, I_{L_0} 는 t=0에서 I_L 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소결온도에 따른 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 바리스터 세라믹스의 구조상은 ZnO 결정립과 제2상인 입간층 (intergranular layer)으로 구성된 단순한 미세구조를 나타내었다. 입간층은 미량의 한계고용량 외에 Tb_4O_{11} 와 Pr_6O_{11} 이 입계로 편석하여 생긴 것으로 Fig. 2에 나타낸 XRD 회절 분석으로부터 확인되었다. 소

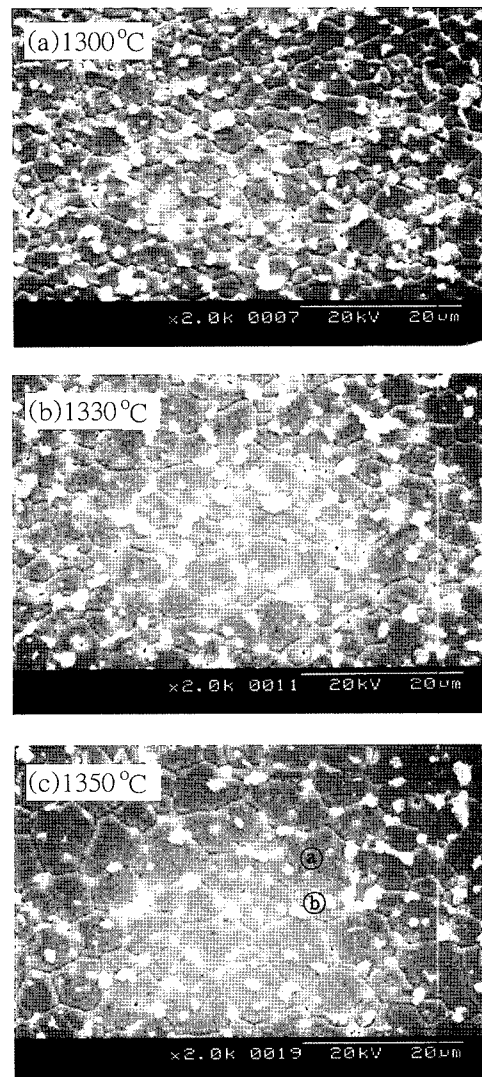


Fig. 1. SEM micrographs of the varistors for different sintering temperatures; (a) ZnO grain, (b) Intergranular layer.

결온도가 증가할수록 입계부위에 제2상의 적게 분포하는 것으로 나타났다. 소결밀도는 소결온도에 따라 5.77~5.80 g/cm³로 범위로 근소하게 증가하였으며 모든 시편에 대해서 높은 치밀성을 나타내었다. 다른 희토류 산화물(Er₂O₃, Y₂O₃, Dy₂O₃)이 첨가된 조성계⁹⁻¹⁴⁾에서 이와 같은 밀도를 얻기란 사실상 어렵다. 소결밀도는 바리스터 안정성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 평균 결정립 크기(d)는 각각 4.3~7.3 μm 범위로 증가하였다. 바리스터 세라믹스에서 결정립 크기는 직접적으로 바리스터 전압에 크게 영향을 미치는 미세구조적 파라미터이다. 상세한 미세구조 파라미터는 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 바리스터의 전도특성은 knee부위를 중심으로 낮은 전계범위의 누설전류영역(선형영역)과 높은 전계영역의 항복영역(비선형영역)으로 나눌 수 있다. 그 구분이 분명할수록 비선형성이 우수한 것으로 볼 수 있다. Table 1에는 바리스터의 전도 특성 파라미터를 요약하여 나타내었다. 바리스터는 두께 소자로서 두께방향으로 입계당 바리스터 전압과 결정립 크기에 따라 바리스터 전압(V_{1mA})이 결정된다. 즉 입계당 전압이 낮더라도 입계 수가 많으면 바리스터 전압은 증가하게 되고, 입계당 전압이 높더라도 입계수가 적으면 바리스터 전압은 낮아진다. 일반적으로 입계당 전압은 입계가 활성적일 때 2~3 V/gb이며, 본 연구결과에서도 이 범위 내에 있다. 따라서 바리스터 전압이 소결온도 증가에 따라 감소하는 것은 결정립 크기에 크게 좌우됨을 알 수

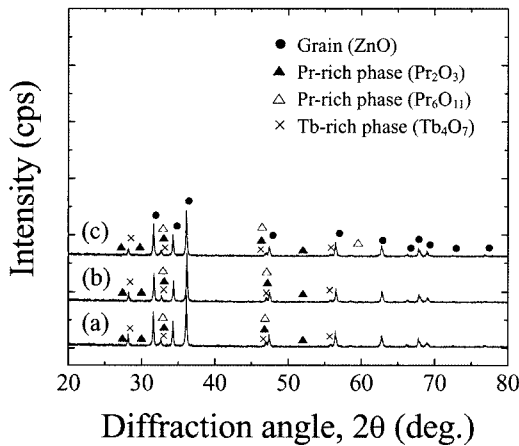


Fig. 2. XRD patterns of the varistors for different sintering temperatures; (a) 1300°C, (b) 1330°C, (c) 1350°C.

있다. 본 연구에서 나타난 바리스터 전압은 소결온도에 따라 선형적으로 705.2~299.1 V/mm로 감소하였다. 소결온도가 30°C씩 증가함에 따라 바리스터 전압은 대략 200 V/mm씩 감소하였다. 이 바리스터의 경우 바리스터 전압이 소결온도에 매우 민감함을 알 수 있다.

바리스터의 비선형 계수(α)는 비전도 상태에서 전도 상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수로서 전도기구에서 터널링 기구가 열전자 방출기구보다 어느 정도 우세한가와 관계된다. 소결온도가 증가함에 따라 α는 42.4~31.7 범위에서 감소하는 것으로 나타났다. 낮은 α를 보이는 것은 입계 부위의 장벽높이가 낮아져 상술한 전도기구에서 열전자방출기구에 의한 전류가 상대적으로 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 누설전류(I_L)도 1300~1350°C에서 소결된 바리스터에서는 1 μA 대로 좋은 값을 나타내었지만, 소결온도에 따라 α와 I_L이 변하는 것은 모두 입계에서 장벽높이와 관계되는 것이다.

Fig. 4는 여러 DC 가속열화 스트레스에 따른 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. 바리스터가 실제 시스템에 적용되기 위해서 비선형성 특성에 못지않게 중요한 것이 신뢰성이다. 가속열화시험을 통해서 신뢰성을 시험할 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 누설전류 곡선의 변화를 통해서 안정성이 향상됨을 알 수 있다. 1300에서 소결된 바리스터는 3차 스트레스에서 열폭주가 일어났으며, 1330°C에서 소결된 바리스터는 4차 스트레스에서 열폭주가 일어났다. 1350°C에서 소결된 바리스터는 열폭주없이 상대적으로 높은 안정성을 나타내었다. 안정성에 영향을 미치는 인자는 미시적 관점과 거시적 관점에서 고

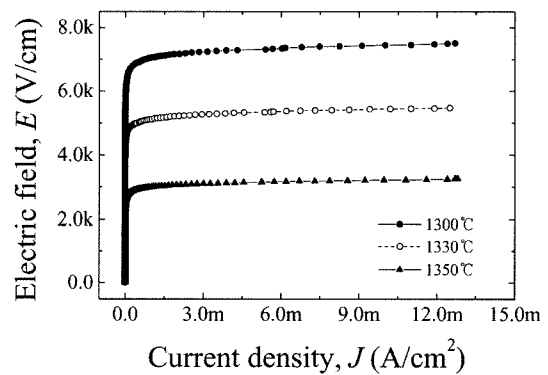


Fig. 3. Electric field-current density characteristics of the varistors for different sintering temperatures.

Table 1. Grain size V-I characteristic parameters of the varistors for different sintering temperatures.

Sintering temperature(°C)	d (μm)	ρ (g/cm ³)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _L (μA)
1300	4.3	5.77	705.2	3.0	42.4	1.2
1330	5.8	5.78	512.0	3.0	37.4	1.0
1350	7.3	5.80	299.1	2.2	31.7	1.7

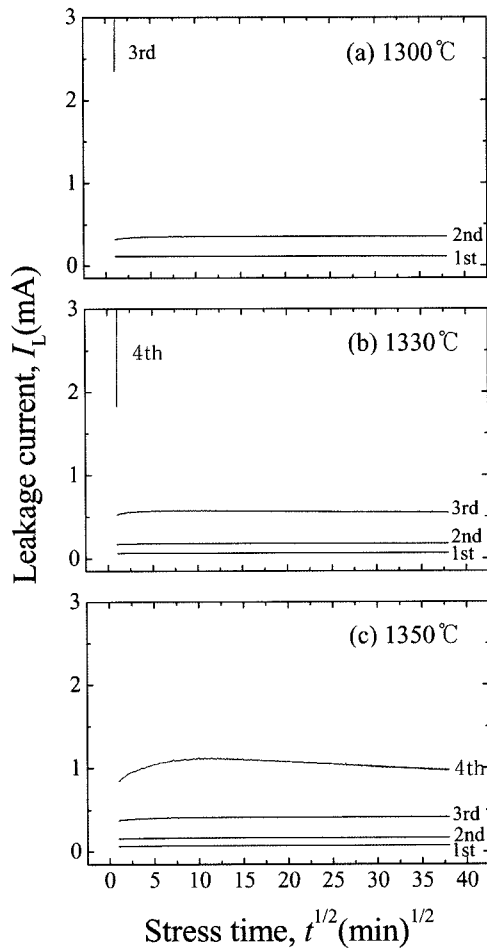


Fig. 4. Variation of leakage current during DC accelerated aging stresses of the varistors for different sintering temperatures.

Table 2. Variation of V-I characteristic parameters of the varistors after DC accelerated aging stress for different sintering temperatures.

Sintering temperature (°C)	Stress state	K_T ($\mu\text{A}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	$\% \Delta V_{1\text{mA}}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$
1300	Before	-	705.2	0	42.4	0	1.2	0
	1st	-0.6	704.9	-0.04	41.9	-1.18	1.7	41.67
	2nd	-0.4	704.4	-0.11	41.8	-1.42	2.6	116.67
	3rd							Thermal runaway
1330	Before	-	512.0	0	37.4	0	1.0	0
	1st	-0.5	512.1	0.1	37.2	-0.5	1.1	10.0
	2nd	-1.2	512.0	0	37.1	-0.8	1.2	20.0
	3rd	-6.9	512.1	0.1	37.0	-1.1	1.3	30.0
	4th							Thermal runaway
1350	Before	-	299.1	0	31.7	0	1.7	0
	1st	-0.5	299.2	0	31.6	-0.3	1.9	11.8
	2nd	0.1	299.4	0.1	31.9	0.6	2.1	23.5
	3rd	0.8	299.3	0.1	32.4	2.2	2.3	35.3
	4th	-43.0	299.5	0.1	32.7	3.2	3.7	117.6

찰가능한데 미시적 관점은 입계에서의 계면상태의 안정성과 관계된다. 이것은 장벽높이와 밀접한 연관성을 가지는 것으로 어떤 조건에서의 장벽높이의 비대칭성 유발은 곧 열화를 가져온다. 거시적 관점에서 안정성에 영향을 미치는 인자는 소결밀도, 누설전류, 유전손실, 제2상의 분포 등을 들 수 있는데, 일반적으로 소결밀도가 높고, 누설전류가 낮은 경우에 안정성이 높다. 그러나 이런 조건에서도 안정성이 낮은 경우는 유전손실이 큰 경우엔 나타나는 경우가 있다. 0.5 mol% Tb_4O_{11} 이 첨가된 세라믹스를 1300~1350°C에서 소결시 바리스터들의 유전손실은 소결온도가 증가에 따라 각각 0.0644, 0.0740, 0.0884로서 높은 편이다. 일반적으로 유전손실이 높을수록 안정성이 떨어지나 실험결과와는 반대되는 결과를 나타내었다. 그렇다면 소결온도가 높을수록 안정성이 높아지는 이유는 무엇일까? Fig. 1에 나타낸 SEM 사진을 보면 소결온도가 증가함에 따라 제2상이 감소하는 것 같으며, 1350°C에서 소결된 바리스터 세라믹스에서는 분명히 제2상의 분포가 감소하였음을 알 수 있다. 제2상의 많고 적음은 전류가 흐를 수 있는 입계의 유효면적이 넓거나 좁음과 관계되기 때문에 안정성에 영향을 미친다. 결과적으로 소결온도의 증가에 안정성이 높아지는 것은 제2상의 분포가 감소했기 때문인 것으로 사료된다. 제2상이 적게 분포하면 입계의 유효면적이 상대적으로 증가함으로써 전류의 집중이 완화된다. 스트레스 후의 V-I 특성의 변화를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 안정성은 $t-I_L^{1/2}$ 곡선으로부터 누설전류의 기울기 값[열화율 계수(K_T)]을 조사하면 예측가능하다. 열화율 계수(K_T)는 낮을수록 안정성이 우수한 바리스터이다. 소결온도별 바리스터는 열폭주 현상이 일어

나기 전까지는 대부분이 네거티브 크리프 특성을 나타냄으로서 안정성은 유지되었다는 것이며, 파라미터의 변화율도 작다. 1350°C에서 소결된 바리스터의 경우 4차 스트레스 후의 K_T 는 $-47.4 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 로서 네가티브 크리프 현상이 크게 일어났다. 바리스터 전압 변화율($\% \Delta V_{1\text{mA}}$)이 1%에도 미치지 못하는 $+0.1\%$ 에 불과하며, 비선형 계수 변화율($\Delta\% \alpha$)도 $+3.2\%$ 정도로 작다. 한편 누설전류 변화율($\% \Delta I_L$)은 상대적으로 $+117.6\%$ 로 크지만 스트레스 후의 누설전류는 $3.7 \mu\text{A}$ 로 작다. 따라서 본 세라믹 조성물로 구성된 세라믹스를 1350°C부근에서 소결하면 우수한 바리스터 안정성을 얻을 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 논문에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Tb₄O₇계 세라믹스로 구성된 바리스터의 전기적 안정성을 소결온도에 따라 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 바리스터 전압은 소결온도가 증가함에 따라 705.2~299.1 V/mm 범위로 감소하였다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 비선형 계수는 42.4~31.7 범위로 감소하였으며, 누설전류는 1.0~1.7 μA 의 범위였다.
3. 제2상의 분포는 가속열화특성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.
4. 소결온도가 증가함에 따라 스트레스에 대한 안정성은 향상되었다.
5. 1350°C에서 소결된 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 0.95 V_{1mA}/150°C/24 h에서 바리스터 전압 변화율은 $+0.1\%$, 비선형 계수의 변화율은 $+3.2\%$, 누설전류 변화율은 $+117.6\%$ 였다.

따라서 본 세라믹 조성물로 구성된 세라믹스를 우수한 바리스터 특성과 높은 안정성의 두 가지 측면에서 적절한 소결온도의 선택이 요구된다.

참 고 문 헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 1817 (1990).
3. K. Mukae, K. Tsuda, and S. Shiga, IEEE Trans. Pow. Deliv., **3**, 591 (1988).
4. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, IEEE Trans. Pow. Deliv., **13**, 465 (1998).
5. K. Mukae, Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1329 (1987).
6. A. B. Alles and V. L. Burdick, J. Appl. Phys., **70**, 6883 (1991).
7. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 2098 (1993).
8. Y.-S. Lee, K.-S. Liao and T.-Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **79**, 2379 (1996).
9. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **47**, 182 (2001).
10. C.-W. Nahm, J. Mater. Sci.:Mater. Electron. **15**, 29 (2004).
11. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **57**, 1317 (2003).
12. C.-W. Nahm, B.-C. Shin, and B.-H. Min, Mater. Chem. Phys., **82**, 157 (2003).
13. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **58**, 2252 (2004).
14. C.-W. Nahm, J.-A. Park, B.-C. Shin, and I.-S. Kim, Ceram. Internation. **30**, 1009 (2005).
15. C.-W. Nahm, Kor. J. Mater. Res., **16**, 466 (2006).
16. J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Am. Ceram. Soc., **97**, 109 (1972).
17. J. Fan and R. Freer, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 2663 (1994).