ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화특성

DC Accelerated Aging Characteristics of ZPCCL-Based Varistor Ceramics

김향숙, 남춘우
(Hyang-Suk Kim, Choon-Woo Nahm)

Abstract

The degradation behaviour of ZPCCL-based varistor ceramics composed of 97.5 mol% ZnO-0.5 mol% Pr_6O_{11}-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Cr_2O_3-0.5 mol% La_2O_3 was investigated under various DC accelerated aging streses. The varistor ceramics sintered for 1 h exhibited excellent nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 81.6 and the leakage current is 0.2 μA. It was found that this varistor ceramics possess high stability, in which the variation rates of varistor voltage, nonlinear exponent, and leakage current are -1.14%, -3.7%, and 85.0%, respectively, against DC accelerated aging stress. On the contrary, the varistor ceramics sintered for 2 h also exhibited high nonlinearity and stability, but they were bad characteristics, compared with the varistor ceramics sintered for 1 h.

Key Words : ZPCCL-based varistor ceramics, DC accelerated aging stress, Nonlinear exponent, Stability

1. 서 론

전자·정보통신용기기는 반도체 산업의 발달로 초고집적 IC와 박막화된 전자부품 내장에 따른 경박단소화, 고기능화, 고속화 등 첨단화가 이루어지고 있다. 그러나 이러한 특징화에 따라 필연적으로 나타나는 문제는 과도 써지전압에 초고집적 IC 및 전자부품이 매우 민감하게 반응하여 파괴되거나, 그로 인해 기기의 오동작 등의 심각한 문제를 일으키는 것이다. 나아가 기기의 신뢰성에 큰 문제를 가져오므로 궁극적으로 써지에 대한 대책이 매우 중요하다.

ZnO 바리스터 세라믹스는 각종 써지로부터 전기전자시스템이나 전력설비를 보호하기 위한 전압의존성 저항소자로서 널리 사용되고 있다[1]. 최근에는 높은 비직선성과 안정성을 갖는 고품질 바리스터를 개발하기 위해서 기존의 비스무스(Bi)계 대신 프라세오디뮴(Pr)계 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[2-5].

본 연구에서는 ZPCCL(ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-Y_2O_3)계 바리스터 세라믹스를 소정의 DC 가속열화 스트레스를 인가하여 스트레스 인가전·후의 바리스터 전압, 비직선 지수, 누설전류, 유전손실계수 등의 전기적 특성 변화를 조사하여 안정성을 평가하였다.

2. 실험 방법

97.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr_6O_{11}+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr_2O_3+0.5 mol% La_2O_3의 시료 조성식에 따라 전자천평으로 10 μg의 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 24시간 동안 볼밀하였으며, 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 80 MPa 압력하에서 직경이 1.0 mm, 두께가 약 1.8 mm 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 승·하강율 240℃/h로 1300℃에서 1~2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마한 후, Ag 전극을 실크스크린 기법으

동의대학교 전기공학과
(부산과역시 부산진구 가야동 산24,
Fax: 051-890-1669,
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr

로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600℃에서 10 분간 열처리하였다.

전압-전류(V-I) 특성은 Keithely 237을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm^{2}까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류 밀도가 1 mA/cm^{2}일 때의 전압이며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1/\log(E_2/E_1)$의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E_1와 E_2는 전류밀도 1 mA/cm^{2}와 10 mA/cm^{2}에 각각 대응되는 전계이다. 누설전류(I_ℓ)는 바리스터 전압의 80% 전압에서의 전류로 측정되었다. 유전손실계수($\tan\delta$)는 RLC meter(QuadTech 7600)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였다.

안정성을 평가하기 위해 V-I 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 DC 가속열화 스트레스를 연속적으로 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정·기록되도록 하였다.

1차 스트레스 - 0.85 V_{1mA}/115℃/24 h

2차 스트레스 - 0.90 V_{1mA}/120℃/24 h

3차 스트레스 - 0.95 V_{1mA}/125℃/24 h

4차 스트레스 - 0.95 V_{1mA}/150℃/24 h

1차 스트레스 후 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 각 스트레스를 인가한 후 1차와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. DC 가속열화 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수 (K_T)는 $I_\ell = I_{\ell o} + K_T\, t^{1/2}$와 같은 식으로 구하였다[6]. 여기서 I_ℓ은 시간 t에서 누설전류, $I_{\ell o}$는 $t = 0$에서 I_ℓ이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1, 2시간 소결된 ZPCCL 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. 소결시간에 관계없이 결정상은 ZnO 결정립과 Pr 산화물과 La_2O_3로 구성된 입간층(intergranular layer)으로 구성되었으며, 이는 다른 희토류 산화물이 첨가된 것과 같은 것으로 나타났다. 1, 2시간 소결된 세라믹스의 밀도는 각각 5.40, 5.42 g/cm^{3}로서 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 바리스터와 비교시 밀도의 소결시간 의존성은 미약한 것으로 나타났다.

표 1은 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 초기 전기적 특성 파라미터를 요약한 것이다. 바리스터 전압은 시편두께가 동일한 경우에는 결정립 크기에 의존하는 것으로 앞에서 언급한 결정립 크기가 1, 2시간 사이에 크게 차이가 나지 않은 관계로 V_{1mA}

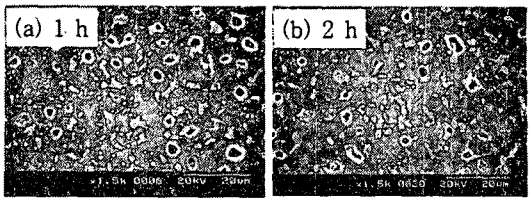

그림 1. ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 소결시간별 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of ZPCCL-based varistor ceramics with sintering time.

는 대략 30 V 정도의 차이에 불과하다. 이것은 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 바리스터와 비교시 상당히 차이가 나는 부분이다. 비직선 지수(α)는 1시간 소결의 경우 $\alpha = 81.6$이라는 보기 드문 매우 높은 값을 나타내었다. 그러나 2시간 소결했을 경우 45.1로 크게 감소하였지만 여전히 높은 비직선성을 나타내었다. 소결시간별 누설전류도 역시 큰 차이 없이 각각 0.20, 0.31 μA로 낮은 값이었다. 그러나 유전손실은 소결시간에 따라 거의 비슷하나 낮은 누설전류에서도 다소 높은 것은 재료의 점성저항이 다소 높은 것으로 사료된다.

그림 2는 DC 가속열화 스트레스 인가동안의 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 1시간 소결된 바리스터의 경우 3차 스트레스까지 스트레스 인가동안 누설전류가 거의 일정하여 매우 안정된 누설전류 특성을 보였다. 4차 스트레스 인가시 미미한 PCLC(positive creep of leakage current)를 나타내었다. 2시간 소결의 경우 1시간 소결의 경우보다 스트레스 인가동안 높은 전류를 보이며, 4차 스트레스에서는 뚜렷한 PCLC를 나타내었다. 표 2에 나타낸 노화율 계수(K_T)를 보더라도 2시간보다는 1시간 소결된 바리

표 1 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성 파라미터.

Table 1 Electrical characteristic parameters of ZPCCL-based varistor ceramics.

sintering time	V_{1mA} (V/mm)	α	I_ℓ (μA)	$\tan\delta$
1 h	427.2	81.6	0.20	0.078
2 h	395.5	45.1	0.31	0.079

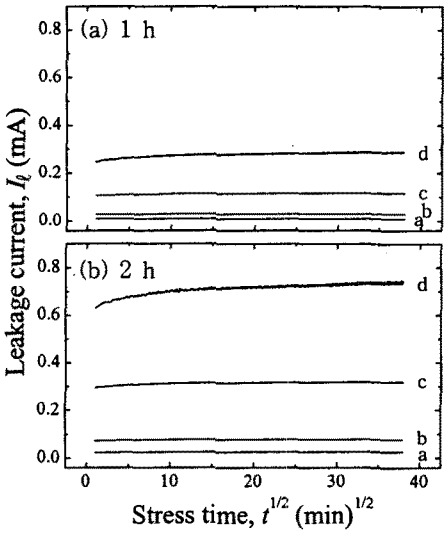

그림 2. DC 가속열화 스트레스 인가동안의 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 소결 시간별 누설전류 변화; a: 1차, b: 2차, c: 3차, and d: 4차.

Fig. 2. Leakage current of ZPCCL-based varistor ceramics during DC accelerated aging stress with sintering time; a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

표 2. ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화 스트레스에 따른 노화율 계수.

Table 2 degradation coefficient of ZPCCL-based varistor ceramics with DC accelerated aging stress.

sintering time	K_T ($\mu A \cdot h^{-1/2}$)			
	DC accelerated aging stress			
	1st	2nd	3rd	4th
1 h	0.05	0.24	1.48	4.65
2 h	0.07	0.33	1.70	9.76

스터 세라믹스가 안정성이 높을 것으로 판단된다.

그림 3은 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 전계-전류밀도(E-J) 곡선의 변화추이를 나타낸 것이다. 예비항복영역 즉 누설전류영역에서 스트레스에 따른 특성곡선들 간

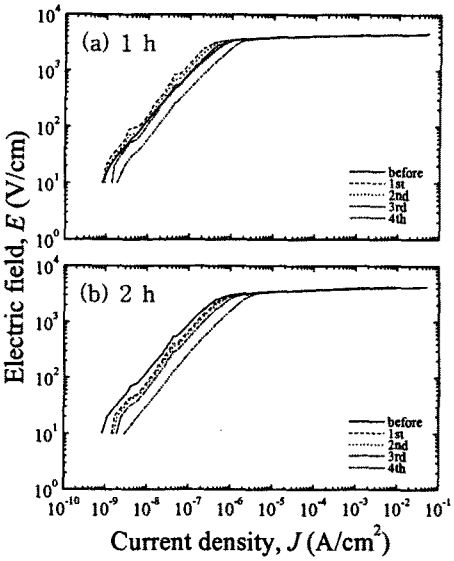

그림 3. ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 DC 가속 열화 스트레스전·후 소결시간별 E-J 특성.

Fig. 3. E-J characteristics of ZPCCL-based varistor ceramics before and after DC accelerated aging stress with sintering time.

의 변화폭은 안정성과 직접적으로 관계되며, 스트레스전의 특성곡선을 기준으로 누설전류 증·감방향의 곡선간의 폭이 바로 노화정도의 척도가 된다. 1시간 소결된 ZPCCL계 바리스터 세라믹스는 전체적으로 스트레스전·후의 곡선간의 폭이 상대적으로 작고, 1~3차 스트레스 후의 E-J 곡선이 스트레스 인가전의 곡선보다 낮은 전류영역에 위치함으로서 안정성이 우수하다고는 할 수 있으나 4차 스트레스 후에는 항복영역에서 곡선의 변화가 큼으로서 다소 노화가 되었음을 알 수 있다. 2시간 소결된 ZPCCL계 바리스터 세라믹스는 스트레스 후의 E-J 곡선이 스트레스 인가전의 곡선보다 높은 전류영역에 위치함으로서 1시간 소결된 바리스터 세라믹스와 비교시 안정성이 다소 저하될 것으로 판단된다. DC 가속열화 스트레스 전·후의 특성 파라미터 변화를 표 3에 요약하였다.

1 시간 소결된 ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 바리스터 전압 변화율(%ΔV_{1mA})은 4차 스트레스 후에 -1.1로서 우수하며, 비직선 지수 변화율(%$\Delta\alpha$)은 1시간 소결의 경우 %$\Delta\alpha$=-3.7로 매우 양호

표 3. ZPCCL계 바리스터 세라믹스의 DC 가속 열화 스트레스전·후 전기적 특성 파라미터.

Table 3. Electrical characteristic parameters of ZPCCL-based varistor ceramics before and after DC accelerated aging stress.

Sintering time	Stress condition	V_{1mA} (V/mm)	$\%\triangle V_{1mA}$	α	$\%\triangle\alpha$	I_ℓ (μA)	$\%\triangle I_\ell$	$\tan\delta$	$\%\Delta\tan\delta$
1 h	before	427.2	0	81.6	0	0.20	0	0.078	0
	1st	424.7	-0.6	81.2	-0.5	0.12	-40.0	0.077	-1.3
	2nd	424.0	-0.7	80.1	-1.8	0.14	-30.0	0.077	-1.3
	3rd	423.2	-0.9	78.1	-4.3	0.18	-10.0	0.079	1.3
	4th	422.3	-1.1	78.6	-3.7	0.37	85.0	0.085	9.0
2 h	before	395.5	0	45.1	0	0.31	0	0.079	0
	1st	393.1	-0.6	44.4	-1.6	0.37	19.4	0.080	1.3
	2nd	392.6	-0.7	44.2	-2.0	0.39	25.8	0.081	2.5
	3rd	391.4	-1.0	43.0	-4.7	0.48	54.8	0.082	3.8
	4th	407.4	3.0	41.3	-8.4	0.92	196.8	0.165	108.9

한 것으로 나타났으며, 누설전류 변화율($\%\triangle I_\ell$)은 $\%\triangle I_\ell$=+85.0로 다소 높으나 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계보다 낮고[2-5], 4차 스트레스 후에도 0.37μA에 불과하다. 손실계수 변화율($\%\triangle\tan\delta$)은 $\%\triangle\tan\delta$=9.0로서 지금까지 보고된 Pr_6O_{11}계 ZnO 바리스터 세라믹스에서 가장 낮은 것으로 나타났다. 대부분의 경우 50%이상이다. 2시간 소결의 경우 4차 스트레스 후 $\%\triangle V_{1mA}$=+3.0, $\%\triangle\alpha$=-8.4, $\%\triangle I_\ell$=196.8, $\%\triangle\tan\delta$=108.9로서 1시간 소결된 바리스터에 비해 전기적 특성의 변화가 큰 것으로 나타났다. 전기적 안정성에 중요한 영향을 미치는 인자는 밀도와 누설전류로서, 소자간에 비슷한 밀도, 비슷한 누설전류의 경우에는 밀도와 누설전류 만으로는 안정성이 높고 낮음을 평가하기는 어렵다. 그리고 $\tan\delta$도 비슷하여 더더욱 그러하다. 이런 경우에는 DC 전압에 따른 $\tan\delta$의 변화($d\tan\delta/dV$)를 조사함으로서 가능하다[5]. 1시간 소결된 바리스터 세라믹스의 $d\tan\delta/dV = -0.54\times10^{-4}$/V인데 비해 2시간의 경우 $d\tan\delta/dV = +1.38\times10^{-4}$/V로서 오히려 1시간 소결된 ZPCCL 바리스터 세라믹스가 더 높은 안정성을 나타내었다. 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계에서 2시간 소결된 바리스터 세라믹스가 1시간 소결시보다 안정성이 높은 것과는 다른 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 97.5 mol% ZnO-0.5 mol% Pr_6O_{11}-1.0 mol% CoO-0.5 mol% Cr_2O_3-0.5 mol% La_2O_3 (ZPCCL)계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화 스트레스에 따른 V-I 특성의 안정성을 조사하였다. 1시간 소결시 비직선 지수가 81.6, 누설전류가 0.20 μA인 매우 우수한 비직선성을 갖는 ZPCCL계 바리스터 세라믹스를 얻을 수 있었다. 그리고 4차 DC 가속열화 스트레스 후, 비직선 지수가 78.2, 누설전류가 0.37 μA로서 V-I 특성의 변화가 작은 바리스터였다. 반면 2시간 소결된 바리스터는 1시간 소결된 바리스터에 비해 V-I 특성뿐만 아니라, 안정성도 다소 저하되는 것으로 나타났다. 하지만 2시간 소결된 바리스터도 비직선 지수가 45.1, 누설전류가 0.31 μA로서 양호하여 바로 사용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] ニューケラスシーリズ 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] 김향숙, 정영철, 남춘우, "CoO 첨가량에 따른 Pr_6O_{11}계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회논문집, p. 467, 2001

[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, 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.

[5] 남춘우, 정영철, 김향숙, "Pr_6O_{11}계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권 3호, p. 244, 2002.

[6] 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.