

ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터 세라믹스의 직류가속열화 특성

김향숙*, 남춘우
동의대학교

DC Accelerated Aging Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁ Based Varistor Ceramics.

Hyang-Suk Kim*, Choon-Woo Nahm
Donggeui Uni.

Abstract

The stability against DC accelerated aging stress of Dy₂O₃-doped ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics was investigated. The calculated nonlinear exponent(α) in varistor ceramics without Dy₂O₃ was only 4.9, whereas the α value of the varistors with Dy₂O₃ was abruptly increased in the range of 48.8 to 58.6. The varistor ceramics with Dy₂O₃ content of 1.0 mol% exhibited maximum α , reaching 58.6, whereas they exhibited very poor stability. While, The varistor ceramics doped with 0.5 mol% Dy₂O₃ exhibited not only the high nonlinearity, which the α is 55.3 and the leakage current is 0.1 μ A, but also the highest stability, which the variation rates of varistor voltage and nonlinear exponent are -0.8% and -14.3%, respectively, under DC accelerated aging stress, 0.95 V_{1mA}/150°C/24 h.

Key Words : ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramics, DC accelerated aging stress, Dy₂O₃, Stability

1. 서 론

오늘날 IT 산업의 급속한 신장에는 첨단 반도체 소자 및 박막화된 전자부품의 개발에 힘입은 바 크다. 이러한 첨단소자를 내장한 전자·정보통신기기는 소형화, 고기능화, 고속화, 고주파화 등의 첨단화가 가속될 것으로 판단된다. 전자·정보통신기기의 소형화는 필연적으로 기기에 내장된 소재의 절연내력의 저하를 가져와 각종 써지에 대한 내색지력의 저하에 의한 오동작 내지는 파괴에 이르게 할 수도 있다. 또한 고밀도화에 따른 이러한 상황에서 고가의 전자·정보통신기기를 써지로부터 안전하게 보호하기 위해서는 고품질 바리스터의 설치가 필수적이다. 따라서 최근에는 고품질 바리스터를 개발하기 위해 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터에 대한 연구가 활발하다[1-4]. 본 연구에서는 Dy₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 직류 가속열화 스트레스에 대한 안정성을 조사하여 실용 가능성

을 탐색하였다.

2. 실험방법

(97.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+2.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Dy₂O₃ (x = 0~2.0)의 조성식에 따라 10 μ g의 오차범위까지 평량한 후 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소하고 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 1350°C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag paste를 silk-screen 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다.

전압-전류(V-I)특성은 Keithely 237 unit를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의

전압이며, 누설전류(I_t)는 바리스터 전압의 $0.8V_{1mA}$ 에서 측정되었고, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1 / \log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 의 관계식에서 구하였다. 여기서 V_{1mA} 와 V_{10mA} 는 1 mA/cm^2 와 10 mA/cm^2 에 각각 대응되는 전압이다. 안정성을 평가하기 위해 $V-I$ 특성을 측정할 시편에 다음과 같은 DC 스트레스를 연속적으로 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정되도록 하였다.

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

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

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

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

1차 스트레스 후 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 각 스트레스를 인가한 후 1차와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. DC 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 노화율 계수(K_T)는 식 $I_t = I_{t0} + K_T t^{1/2}$ 로 구하였다[5]. 여기서 I_t 은 시간 t 에서 누설전류, I_{t0} 는 $t = 0$ 에서 I_t 이다.

미세구조는 1100°C 에서 25분간 열적 에칭하여 SEM으로 관찰하였다. 평균 결정립 크기는 선형교차기법으로 구하였으며, 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 18.2, 14.5, 8.4, $4.6 \mu\text{m}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 그림에서 알 수 있듯이 Dy_2O_3 가 첨가됨에 따라 입계와 입계교차점에 Pr- 및 Dy-과다상으로 보이는 벌크입간상이 점차적으로 증가함으로 인해 결정립 성장을 억제한 결과이다. Dy_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 기공의 분포는 점점 증가하였으며, 이로 인해 밀도는 5.45, 5.49, 5.16, 4.64 g/cm^3 로 감소하였고, 0.5 mol% Dy_2O_3 첨가시 가장 높은 밀도를 나타내었다.

그림 2는 Dy_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 세라믹스의 $E-J$ 특성곡선을 나타낸 것이다. Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터의 특성은 knee 부위가 round 형태로서 매우 낮은 비직선성을 나타내었지만 Dy_2O_3 가 첨가된 바리스터는 knee 부위가 보다

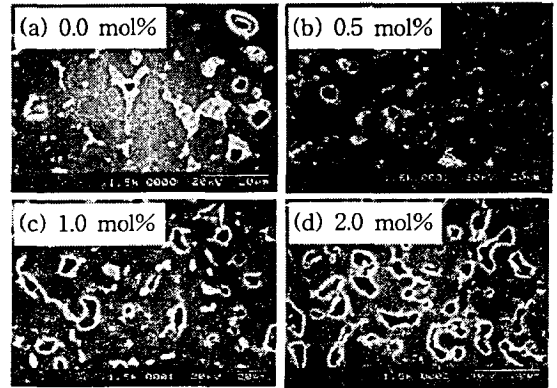


그림 1. Dy_2O_3 첨가된 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of Dy_2O_3 -doped $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ based ZnO varistor ceramics.

각형에 가까워 비직선성이 매우 향상되었음을 알 수 있다. 상세한 $V-I$ 특성 파라미터를 표 1에 요약하여 나타내었다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 $45.0 \sim 480.9 \text{ V/mm}$ 로 증가하였다. 바리스터 전압은 시편 두께에 의존하는 것으로 Dy_2O_3 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 감소하므로 일정 두께 내에서는 그 만큼 입계수가 증가하게 되어 바리스터 전압이 증가하게 된다. 입계당 바리스터 전압은 Dy_2O_3 가 첨가된 경우에는 $2 \sim 3 \text{ V/gb}$ 범위로서 입계가 active 하나 Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 경우에는 1 V/gb 이하로서 입계부위의 장벽이 poor함을 알 수 있다. 비직선 지수

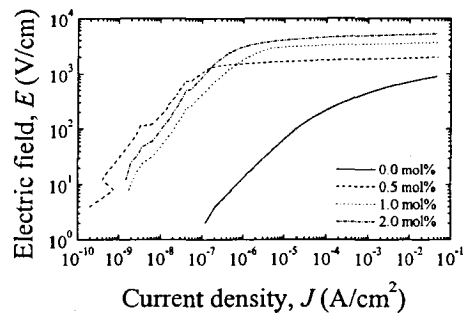


그림 2. Dy_2O_3 첨가된 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ 계 바리스터 세라믹스의 $E-J$ 특성.

Fig. 2. $E-J$ characteristics of Dy_2O_3 -doped $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ based ZnO varistor ceramics.

표 1. Dy₂O₃ 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터 세라믹스의 V-I 특성 파라미터.

Table. 1. V-I characteristic parameters of Dy₂O₃-doped ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramics doped with.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _l (μ A)
0.0	45.0	0.82	4.9	85.45
0.5	181.9	2.64	55.3	0.12
1.0	338.3	2.84	58.6	0.74
2.0	480.9	2.21	48.8	1.10

(α)는 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 $\alpha = 4.9$ 에 불과하지만 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가시 $\alpha = 55.3$ 으로 급격히 증가하여 1.0 mol%에서 $\alpha = 58.6$ 으로서 최대치를 나타내었다. 2.0 mol% 첨가하면 오히려 $\alpha = 48.8$ 로 감소하였지만 여전히 높은 값이었다. 누설전류(I_l) 역시 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 I_l = 85.5 μ A로 매우 높지만 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 I_l = 1 μ A 내외로 급격히 감소하였고, 0.5 mol% 첨가시 I_l = 0.1 μ A로 최소치를 나타내었다.

그림 3은 직류가속열화 스트레스 인가에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것으로 Dy₂O₃ 첨가량이 0.0 mol%와 0.5 mol%인 바리스터 세라믹스를 제외하고는 짧은 시간내에 누설전류의 열폭주가 일어나, 높은 비직선성에도 불구하고 안정성이 극히 나쁜 것으로 나타났다. 안정성에 영향을 미치는 인자는 크게 밀도와 누설전류인데 1.0 mol%와 2.0

mol% 첨가된 바리스터 세라믹스의 열폭주 현상은 낮은 밀도에 기인한 것으로 사료된다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 누설전류가 매우 높음에도 불구하고 열폭주가 일어나지 않은 것은 비교적 높은 밀도와 매우 낮은 비직선성에서 오는 소위 ohmic-like에 가깝기 때문인 것으로 사료된다. 한편 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가시에는 스트레인이가 동안 누설전류의 변화가 작게 나타났으며, 각 스트레스간의 변화 또한 작아서 안정성이 우수할 것으로 판단된다. 직류가속열화 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화를 표 2에 나타내었다.

Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 4차 스트레스 동안 누설전류 변화는 미약하였지만, 4차 스트레스 후 바리스터 전압 변화율(% Δ V_{1mA})이 -17.3로 상당한 변화를 나타내었다. 반면에 0.5 mol% Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 4차 스트레스 후 바리스터 전압 변화율(% Δ V_{1mA}), 비직선 지수 변화율(% Δ α) 및 누설전류 변화율(% Δ I_l)이 각각 % Δ V_{1mA} = -0.8, % Δ α = -14.3, % Δ I_l = 483.3로서 누설전류 변화량이 다소 높지만, 이는 매우 낮은 초기치에 따른 현상으로 판단되며, 특히 4차 스트레스 후에도 누설전류가 I_l = 0.70 μ A로 매우 낮아 우수한 안정성을 가지는 바리스터라 사료된다.

4. 결론

본 연구는 Dy₂O₃가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조, V-I 및 직류가속열화 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는

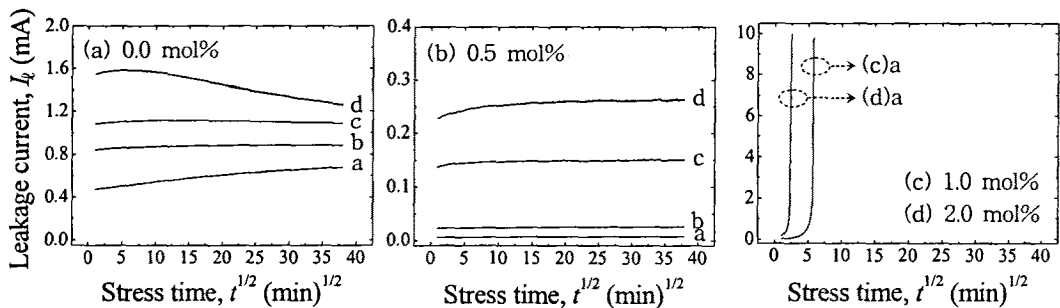


그림 3. DC 가속열화 스트레스동안 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 누설전류; a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차.
Fig. 3. The leakage current of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics during DC accelerated aging stress; a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

표 2. DC 가속열화 스트레스 전·후의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 세라믹스의 V-I 특성 파라미터 변화.

Table 2. The variation of V-I characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics with Dy₂O₃ content before and after DC accelerated aging stress.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	Stress condition	K _T ($\mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$)	V _{1mA} (V/mm)	% Δ V _{1mA}	α	% Δ α	I _t (μA)	% Δ I _t
0.0	before		45.0	0	4.9	0	85.5	0
	1st	38.1	33.4	-25.8	3.8	-22.5	100.0	17.0
	2nd	4.9	32.2	-28.4	3.7	-24.5	100.0	17.0
	3rd	-6.2	32.1	-28.7	3.7	-24.5	100.0	17.0
	4th	-81.6	37.2	-17.3	4.2	-14.3	93.8	9.8
0.5	before		181.9	0	55.3	0	0.1	0
	1st	0.2	180.1	-1.0	53.4	-3.4	0.3	150.0
	2nd	0.6	179.6	-1.3	52.9	-4.3	0.3	183.3
	3rd	0.9	179.0	-1.6	51.8	-6.3	0.4	250.0
	4th	2.3	180.4	-0.8	47.4	-14.3	0.7	483.3
1.0	before		338.3	0	58.6	0	0.74	0
	1st	Thermal runaway						
2.0	before		480.9	0	48.8	0	1.10	0
	1st	Thermal runaway						

비직선 지수가 4.9에 불과하나, Dy₂O₃가 첨가된 경우 비직선 지수가 50에 가까운 우수한 비직선성을 나타내었으며 1.0 mol%에서 가장 높은 58.6 나타내었다.

- 누설전류도 역시 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 85.5 μA 로 매우 높지만 Dy₂O₃가 첨가된 경우 1 μA 내외로 낮았으며, 0.5 mol%에서 가장 낮은 0.1 μA 를 나타내었다.
- Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 0.5 mol% 첨가된 경우를 제외하고는 높은 비직선성에도 불구하고, 낮은 밀도로 인하여 모두 열폭주 현상을 나타내었다.
- 0.5 mol% Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 높은 비직선성을 가졌을 뿐만 아니라 4차 스트레스 후 % Δ V_{1mA} = -0.8, % Δ α = -14.3, % Δ I_t = 483.3로서 높은 안정성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- 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.
- J.C.-W. Nahm and J.-S. Ryu, "Influence of sintering temperature on varistor characteristics of ZPCCCE-based ceramics", Mater. Lett., Vol. 53, No. 1-2, pp. 110, 2002.
- 남춘우, 정영철, 김향숙, "Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권 3호, p. 244, 2002.
- 남춘우, 김향숙, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성", 전기전자재료학 회논문지, 15권, 8호, p. 664, 2002.
- 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.