

EPMA를 이용한 ZnO 세라믹 바리스터 입계의 원소분포와 열화특성 분석

Analysis of Element distribution and Degradation Characteristics in the grain boundary of ZnO Ceramic Varistors with EPMA

소순진*, 김영진**, 박영순* 박춘배*

(Soon-Jin So, Young-Jin Kim, Young-Soon Park, Choon-Bae Park)

Abstract

Element distribution analysis and degradation characteristics of the ZnO varistors fabricated at the ambient sintering-process is investigated in this study. ZnO varistors made of Matsuoka's composition were fabricated by standard ceramic techniques. The ambient sintering-process is performed at the special electrical-furnace which is equipped with the vacuum system. The Gases of injection at sintering-process were oxygen, air, nitrogen and argon respectively. Element and quantitative analysis in the microstructure of ZnO varistors made use of EPMA equipment. Degradation characteristics were showed by DC degradation tests at 115 ± 2 °C for period up to 13 h. From above analysis, it is found that at the DC degradation test the ZnO varistor sintered in oxygen atmosphere showed the excellent prop properties among them and these results could be explain by element and quantitative analysis in ZnO microstructure

Key word(중요 용어) : Ambient sintering-process(분위기 소결공정), Degradation test(열화시험), EPMA(Electron Probe Micro Analysis:전자현미분석), Quantitative analysis(정량분석)

1. 서론

ZnO 세라믹 바리스터는 낮은 전력손실과 함께 높은 비선형성과 에너지 흡수 용량 등의 이점 때문에, 최근 고품질의 전력공급기술과 이상과전압으로부터 기기 보호기술 분야에서 ZnO 세라믹 바리스터 소자의 관심이 매우 높아지고 있으며 그 적용 범위도 확대되고 있다.¹⁾

ZnO 바리스터는 운전 중 연속적인 전기적 스트레스나 써어지와 같은 전기적 충격에 의해 누설 전

류가 증가하는 소위 열화현상을 보인다.²⁾ 누설전류의 증가는 바리스터 소자의 온도 상승을 유발하게 되는데, 소자의 온도 상승은 입계에 형성된 이중 쇼트키 장벽 (double Schottky barrier)를 넘어가는 전자와 인가되는 전압의 함수로 주어진다. 따라서 누설전류의 증가는 소자의 온도를 상승시키고 상승된 온도에 의해 다시 누설전류가 증가하는 악순환이 계속 된다. 이로 인해 소자의 온도는 더욱 높아지고 바리스터 소자는 열 폭주 (thermal runaway)나 전체적인 파괴에 이른다.³⁾ 파괴기의 고장은 대규모 정전사태뿐만 아니라 2차 고장으로 인한 인명 피해까지 발생하기 때문에 ZnO 바리스터의 열화에 대한 연구는 매우 중요하게 다루어지고 있으며, 국내에서도 이러한 파괴기의 고장원인을 규명하기 위해 실제 전력계통에서 파손된 파괴기 소자를 수거하여

* : 원광대학교 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2, Fax : 0653-850-6348
E-mail : pinetree@gaebiyok.wonkwang.ac.kr)
** : 삼례공업고등학교 전자통신과

열화분석이 이루어진바 있다. 지금까지 ZnO 바리스터의 열화현상에 대한 원인을 규명하기 위한 많은 연구 결과가 발표되었지만^{2,4,5)}, 아직까지 명확하게 열화기구에 대하여 설명되지 못한 실정에 있다.

따라서, 본 연구에서는 ZnO 바리스터의 열화특성 향상을 위한 열화기구의 해석을 위해 소결과정에서 산소, 공기, 질소, 아르곤 가스를 주입하여 시편을 제작하였으며, 각각의 시편에 대해 전기적 특성 분석과 함께 상 분석 그리고 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)에 의한 미세구조 내의 원소 및 정량 분석을 통해 소결시 분위기 가스와 ZnO 바리스터의 열화특성과의 관계가 연구되었다. 또한, 위의 분석을 통해 ZnO 바리스터의 열화기구에 관한 해석이 더욱 용이하게 이루어졌다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제작

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터의 출발원료(starting material) 조성은 Matsuoka의 조성비를 기준으로 표 1.과 같다. ZnO 바리스터의 제작은 일반적인 세라믹 제조방법을 사용했으며, 소결 조건(sintered condition)은 각각 질소, 산소, 아르곤, 공기 분위기 1300 °C에서 holding time을 2시간으로 하였다. 소결체를 두께와 지름은 각각 1 mm와 12 mm로 연마했다. 전극 제작은 열증착기(thermal evaporator)를 이용했으며, 이때 조건은 진공조의 기압, 시료의 표면온도, 전극의 지름을 각각 4.5×10^5 Torr, 200 °C, 8 mm로 하였다.

표 1. ZnO 바리스터의 조성비 [mol%]
Table 1. The compositions of ZnO varistor [mol%]

Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO
0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.0	97.0
					0.2	96.8
					0.5	96.5

2.2. 특성측정과 열화실험

소결시 분위기 가스의 종류에 따른 ZnO 바리스터의 상 전이와 미세구조 내의 원소 분포와 양의 변화가 X-선 회절분석과 EPMA(CAMECA SX-51) 분석을 통해 이루어졌다. 특히, EPMA 분석은 미세구조 내의 원소분포와 정량분석을 함께 이루어졌으며 정확한 분석을 위해 미세구조의 사진을 후방산란전자를 이용하였다. EPMA 분석조건은 peck duration time을 10 초, peck 전·후의 background time 5 초로 하였으며 미세구조 내에서 원소들의

분포는 라인 스캐닝(line scanning) 방법을 이용하였다.

DC 가속열화시험(accelerated degradation test)은 0.85 V_{1mA/cm²}의 전압과 115±2 °C의 온도에서 13 시간동안 시험했다. 열화 전·후의 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 전압-전류 특성분석을 실시하였다. 전압-전류 특성 분석에 사용된 장비는 Kethley 6517 Electrometer이다. 먼저 열화 전에 특성을 분석하였으며, 열화 이후에는 열화시험시 인가된 전압의 방향과 반대 방향에서 모두 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

그림 1은 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결된 시편의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 시편에 대해 일반적인 ZnO 바리스터의 피크를 가지고 있으며, (101) 우선 배향을 나타내고 있다. 각각의 시편에 XRD 패턴을 살펴보면, 산소 분위기에서 소결된 시편이 다소 결정성이 좋게 나오지만 큰 차이나 특별한 경향성을 보이고 있지는 않다. 그림 2.는 SiO₂ 첨가량에 따른 산소분위기에서 소결된 시편의 XRD 패턴이다. SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 우선 배향이 (100)로 변화되었다. 이러한 변화는 Si 원자 반경이 Zn 원자 반경에 비해 작아 일부가 Zn와 치환되었기 때문으로 사료된다.

3.2. EPMA 분석

그림 3은 각각의 분위기 가스에서 소결된 시편의 미세구조 사진과 Zn, O, Bi 원소들의 분포(line scanning 결과)를 보여주고 있다. 여기에서 미세구

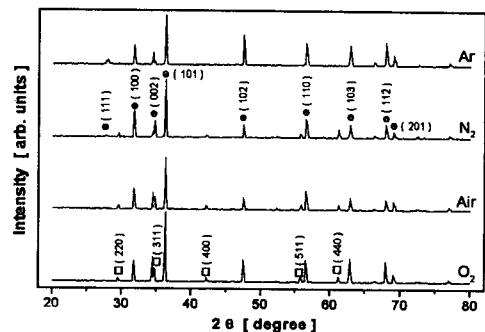


그림 1. 분위기 소결공정에 따른 ZnO 바리스터의 XRD 패턴
Fig. 1. The XRD pattern of ZnO varistor with the ambient sintering-process[●:ZnO, □:spinel]

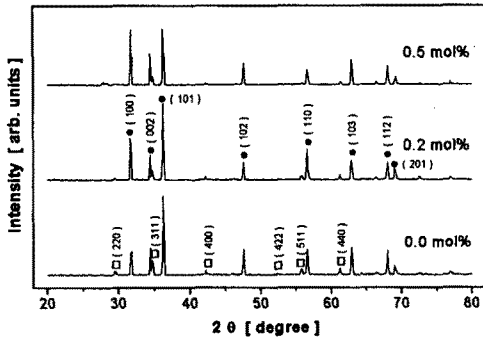


그림 2. 산소 분위기에서 소결된 ZnO 바리스터의 SiO₂ 첨가량에 따른 XRD 패턴
 Fig. 2. The XRD pattern with the SiO₂ content of ZnO varistor sintered in oxygen atmosphere [●:ZnO, □:spinel]

조 사진은 EPMA의 후방전자산란을 이용한 이미지이다. 여기에서 밝은 부분은 원자번호가 큰 원소들로 Bi-rich 상인 입계 부분이다. 어두운 부분은 원자번호가 작은 원소들로 ZnO 결정립에 해당된다. 모든 시편에 대해 Zn과 O 원소는 결정립에 많이 분포하고 있는 반면, Bi 원소는 적게 존재하고 있다. 또한 Bi 원소는 Zn과 Bi 원소의 분포 경향이 반대로 입계에서 많이 분포하고 결정립에서는 적게 나타났다. 분위기 가스에 따른 원소들의 분포 경향을 알아보기 위해 각각 시편의 결정립에서 첨가된 모든 원소들에 대해 정량분석이 이루어졌다. 이 결과를 그림 4에 나타내었다. 산소 분위기에서 소결된 시편의 결정립에서 O 원소가 가장 많이 존재하고 Zn 원소가 가장 적게 존재하였다. 또한 분포 경향에서 O 원소와 Zn 이온은 반대 경향을 보였다.

그림 5는 산소 분위기에서 소결되었으며 SiO₂ 첨가량이 0.5인 시편의 미세구조와 Zn, O, Bi, Si 원소들의 분포를 나타낸 것이다. Zn, O, Bi 원소들의 분포는 그림 3과 같다. Si 원소의 경우에는 Bi 원소와 같은 분포 경향을 보였다. 즉, 대부분의 Si 원소가 입계에 존재하였다. SiO₂ 첨가량에 따른 결정립에서의 Si 원소 양과 구성된 모든 원소들의 양을 알아보기 위해 정량분석을 실시하여 그림 6에 나타내었다. SiO₂ 첨가량이 증가할 수록 결정립에 존재하는 Si 원소의 양은 증가하였고, 그림 5에서 Si 원소의 분포 위치가 대부분 입계에 있다는 점에서 미량이 결정립에 존재하고 이 양은 SiO₂ 첨가량이 증가할 수록 증가함을 알 수 있었다.

3.3. 전기적인 특성 분석

모든 시편에 대해 분위기 소결공정에 따른 전기적인 특성 변화를 분석하기 위해 DC 열화시험을 실시하였다. ZnO 바리스터의 열화시험에 따른 실수부 저항과 주파수 특성에서 ZnO 바리스터의 열화 현상이 결정립과는 무관하고 입계에 형성된 쇼트키 장벽의 감소 때문이라고 보고되었다.⁵⁾

그림 7은 소결시 분위기 가스에 따른 열화시험 전후의 전압-전류 특성을 나타낸다. 또한, DC 열화 시험 이후에 같은 방향과 반대 방향에서 전압-전류 특성을 나타내었다. 열화시험 이후에 누설전류의 증가를 알 수 있었으며, 열화시험 방향에 따라 서로 다른 전압-전류 특성곡선을 보였다. 즉, 반대 방향으로 측정된 경우 더 많은 누설전류를 보였다. 이러한 특성곡선은 입계에 형성된 쇼트키 장벽의 비대칭적인 감소로 설명할 수 있다.

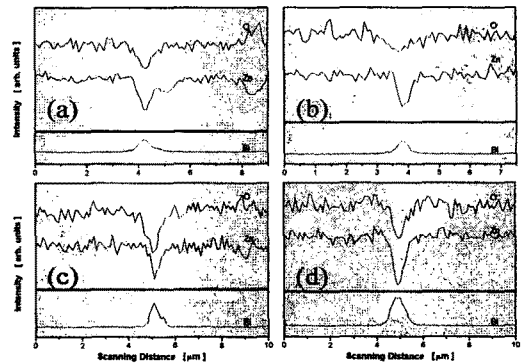


그림 3. (a):산소, (b):공기, (c):질소, (d):아르곤 분위기에서 소결된 시편의 line scanning 결과
 Fig. 3. Line scanning results of samples sintered in (a):oxygen, (b):air, (c):nitrogen, (d)argon

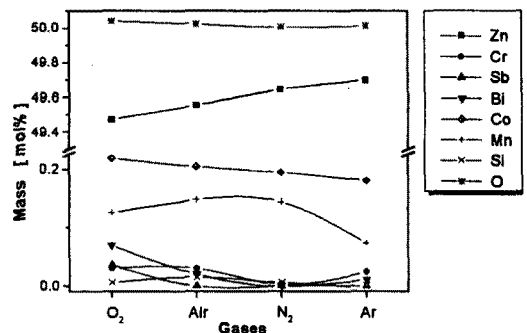


그림 4. 분위기 소결공정에 따른 결정립에서의 정량분석 결과
 Fig. 4. The results of quantitative analysis in grains with ambient sintering process

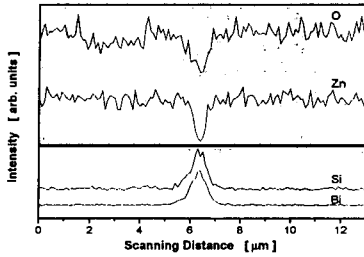


그림 5. SiO₂ 첨가량이 0.5 mol%인 시편의 line scanning 결과

Fig. 5. Line scanning results of a sample contained 0.5 mol% of SiO₂

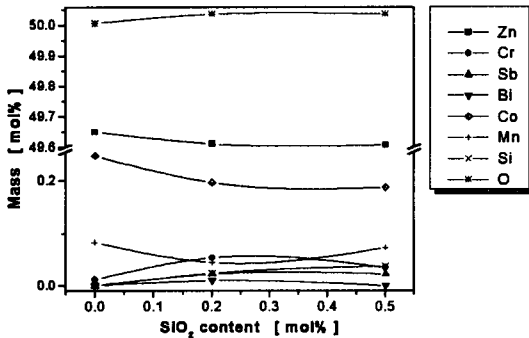


그림 6. SiO₂ 첨가량이 0.5mol%인 시편에 대한 결정립에서의 정량분석 결과

Fig. 6. The results of quantitative analysis in grains for a sample contained 0.5 mol% of SiO₂

3.4. 열화기구 해석

그림 3과 그림 5에서 Zn 원자와 O 원자의 양이 반비례적인 관계를 가지며, Zn 원자가 적고 O 원자가 많은 시편에서 우수한 열화특성을 보였다. 그리고 SiO₂ 첨가량이 증가할수록 열화특성이 우수한 것으로 보고되었다.⁶⁾ 또한, 그림 7에서 ZnO 바리스터의 열화 현상은 입계부분에 존재하는 쇼트키 장벽의 비대칭적인 감소에 따름을 증명하였다. 이들 결과를 EPMA 분석과 함께 고려해보면, ZnO 바리스터의 주된 열화원인이 침입형 Zn 이온의 이동과 입계에서의 음이온과 중성화임을 알 수 있다. 그리고 그림 2와 EPMA 분석을 통해, Si 원자는 미량은 결정립에 존재하여 배향성을 바꾸기도 하며, 대부분을 차지하는 나머지 Si 원자가 입계에 존재하여 Zn 이온의 이동을 방해하여 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 열화현상이 향상된다는 것을 설명할 수 있다.

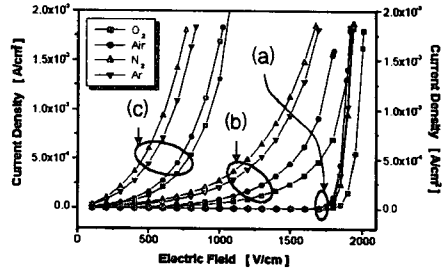


그림 7. 열화시험 전·후의 E-J 특성 (a)열화이전, (b)순방향, (c)역방향

Fig. 7. E-J characteristics before & after degradation (a)before degradation, (b)forward direction, (c)backward direction

4. 결론

본 연구에서는 EPMA를 이용하여 미세구조 내에서의 원소 분포와 정량분석을 실시하였다. 이들 결과와 XRD 분석, 전기적인 분석을 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DC 열화시험에 따른 쇼트키 장벽의 감소는 비대칭적이다.
2. Zn 원소의 양이 적고, O 원소의 양이 많은 산소 분위기에서 소결된 시편이 우수한 열화특성을 보인다.
3. SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 결정립 내의 Si 원소의 양이 증가하나 대부분은 입계부분에 존재한다.
4. SiO₂ 첨가량의 증가는 열화특성의 향상을 가져오는데, 이는 침입형 Zn 이온의 이동을 방해하기 때문이다.
5. 열화특성이 우수한 제품을 제조하기 위해서는 침입형 Zn 이온의 이동을 막아야 하며 쇼트키 장벽의 높이를 유지해야 한다.

5. 참고문헌

- 1) S. N. Bai, et al., J. Am. Ceram. Soc., 78 2685 (1995)
- 2) T.K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., 73[7] 1817, 1990.
- 3) K. Sato, et al., J. Appl. Phys., 53[12] 8819, (1982)
- 4) C.S. Chen, et al., J. Mater. Res., 13[6] 1560 (1998)
- 5) S.J. So, et. al., 99 KIEEME 추계학술발표대회지, 117 (1999)
- 6) S.J. So, et. al., 99 KIEE 추계학술발표대회지, 987 (1999)