

이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구

11-10-15

A Study on the Stability of Praseodymium-Based Zinc Oxide Varistor with Yittria Additives

남춘우*, 박 춘현*

(Choon-Woo Nahm, Choon-Hyun Park)

Abstract

The stability of praseodymium-based zinc oxide varistor consisting of Zn-Pr-Co-Cr-Y oxide was investigated according to yttria additives under different stress conditons, such as $0.8V_{1mA}/373K/12h$ and $0.85V_{1mA}/393K/12h$. Wholly, all varistor after the stress showed nearly symmetric and stable I-V characteristics. Particularly, in the case of 2.0mol% and 4.0mol% yttria-added varistor showing a good I-V characteristics, the variation rate of varistor voltage were less 1% and that of nonlinear coefficient were about degree of 5%, and what is remarkable, leakage current with increasing stress time during the applied stress was almost constant. In the light of these facts, it is estimated that varistor constituents having 2.0mol% and 4.0mol% yttria, respectively, will be utilized to various application fields.

Key Words(중요용어) : Praseodymium-based zinc oxide varistor(프라세오디뮴계 산화아연 바리스터), Yttria(Y_2O_3), Varistor voltage(바리스터 전압), Nonlinear coefficient(비직선 지수), Leakage curre(누설전류)

1. 서 론

산화아연 바리스터는 주성분 산화아연에 바리스터 형성자인 삼산화비스무스와 특성 및 안정성 향상을 위한 소량의 금속 산화물을 첨가해서 혼합, 성형, 소결 등의 일련의 세라믹스 제조 공정으로 제조된 반도체 세라믹스 소자이다.¹⁻³⁾

소결시, 용융점이 $825^{\circ}C$ 인 삼산화비스무스가 액상으로 되어 액상이 존재하는 소위 액상소결이 이루어지며, 이때 이온반경이 0.96\AA 인 비스무스가 산

화아연에 고용되지 못하고, 산화아연 결정입 사이의 입계로 편석하게 됨으로서 전자적 결합준위인 엑셉터 형태의 계면상태가 고밀도로 존재한다.⁴⁾ 따라서 입계에서의 엑셉터 상태와 입계근처의 산화아연 결정입의 도너준위 사이의 전하교환으로 인하여 전위장벽이 형성되고, 전류-전압 특성이 비직선성을 나타내는 마이크로 바리스터가 된다.

이와 같이 산화아연-산화아연 결정입 사이의 계면에 나타나는 마이크로 바리스터가 일정 크기내에 직·병렬로 무질서하게 분포되어 있는 것이 산화아연 바리스터로,⁵⁾ 전류-전압 특성이 매우 비직선적인 것이 가장 큰 특징이며 높은 비직선성과 고에너지 흡수성 때문에 각종 전자회로 및 전력시스템에서 서지 보호소자로서 널리 응용되고 있다.^{2,6)}

실제 응용에 있어서 바리스터는 피보호 소자에

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산 24번지, TEL:051-890-1669,
Fax:051-890-1619, E-mail:cwnahm@hyomin.dongueui.ac.kr)
1998년 월 일 접수, 1998년 월 일 심사완료
<'98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

병렬로 연결되어 있게 되고, 상시 누설전류를 야기시키는 연속적인 전압 스트레스를 받게 된다. 시간에 따라 누설전류의 증가로 노화되기 시작하여 종국에 가서는 열폭주가 일어나 소자가 파괴되는 결과를 가져오게 된다.⁷⁾

이러한 관점에서 볼 때 바리스터 특성의 안정성은 보호소자나 시스템 계통의 신뢰성 향상 측면에서 대단히 중요한 것으로서, 지금까지 바리스터의 노화현상이나 안정성에 관한 연구는 주로 비스무스계 산화아연 바리스터에 대해 이루어져 왔으며, 노화현상을 개선시키는 방법으로는 산화은⁸⁾ 혹은 유리질을 첨가⁹⁾하거나 열처리¹⁰⁾를 행하는 것 등이 있었지만, 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 노화현상에 관한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 대단히 양호한 전도특성을 나타내는 것으로 알려진 이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터¹¹⁾를 소정의 전기적, 열적, 시간적 스트레스를 인가하여 스트레스 인가전·후의 바리스터 전압, 비직선 지수, 누설전류 등의 전도특성 변화와 유전특성 변화를 비교, 고찰하여 바리스터의 안정성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 바리스터 제조

(94.0-x) mol% ZnO + 0.5 mol% Pr₆O₁₁ + 5.0 mol% CoO + 0.5 mol% Cr₂O₃ + x mol% Y₂O₃ (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0)의 조성식에 따라 10 μ g 오차 범위까지 평량한 후, 24시간동안 불밀하였다. 그 다음 비이커에 혼합된 슬러리로부터 100 $^{\circ}$ C의 전기오븐에서 12시간 건조시킨 후, 건조된 시료를 100 mesh 체를 통과시킨 다음, 알루미늄 도가니에 넣어 4 $^{\circ}$ C/min의 승온율로 750 $^{\circ}$ C에서 2시간 하소시켰다. 하소된 분말을 시편양만큼 마노유발로 재분쇄하여 100mesh 체를 통과시킨 후, 80MPa 압력으로 직경이 10mm, 두께가 2.0mm가 되게 성형하였다. 성형체를 같은 조성의 분위기 분말의 도가니 넣어 1350 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결시킨 후, 2.5 $^{\circ}$ C/min 하강율로 냉각시켰다. 소결체를 1mm 두께로 연마한 다음, 실크스크린 기법으로 반경이 2.5mm인 원형의 은전극을 도포하여 600 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하였다. 그 다음에 양면에 리드선을 부착하였다.

2.2 I-V 특성

25 $^{\circ}$ C에서 I-V 특성은 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 펄스폭이 1ms, duty cycle이 0.5ms, (0.3~1.5V)/step의 선형 계단 펄스 전압을 인가하여 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 V_{1mA}는 전류밀도 1mA/cm²에서 측정되었고, 누설전류 I_l은 0.8 V_{1mA}에서의 전류로 측정되었다. 바리스터의 I-V 특성은 실험적인 관계식 I=KV ^{α} 로 표시되는데, 여기서 I는 전류, V는 인가전압, K는 상수, α 는 비직선 지수로서 전류밀도 1mA/cm², 10mA/cm²에서 측정된 V_{1mA}, V_{10mA}를 사용하여 $\alpha=1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 로 계산되었다.

2.3 유전특성

정전용량과 유전 손실계수의 주파수 의존성은 R LC Meter (QuadTech 7600)을 사용하여 50Hz~2MHz 주파수 범위에서 1V_{rms} ac 소신호로 측정되었다.

2.4 노화스트레스 시험

25 $^{\circ}$ C에서 I-V 특성 및 유전특성을 측정된 바리스터를 100 $^{\circ}$ C에서 0.8V_{1mA}전압을 12시간동안 1차 스트레스를 인가함과 동시에 60초마다 누설전류를 측정하였다. 그 다음 스트레스 인가후의 I-V 특성 및 유전특성을 측정하였으며, 계속적으로 120 $^{\circ}$ C, 0.85 V_{1mA}, 12시간의 2차 스트레스 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 이트리아 첨가량에 따른 스트레스 전·후의 I-V 특성을 나타낸 것으로 이트리아 첨가량이 증가함에 따라 I-V 특성의 현저한 변화를 알 수 있다. 즉, 이트리아가 2.0mol%이상 첨가시 누설전류 및 비직선 지수가 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다. 스트레스 인가후의 I-V 특성을 보면, 바이어스 방향에 관계없이 항복영역에서는 스트레스 인가 전과 동일하며, 예비항복영역에서는 약간의 변화가 있긴하나 외견상 거의 같은 형태를 보이고 있다. 또한 외견상 구분하기 어려운 정도로 매우 약한 비대칭성을 유지하고 있음을 알 수 있다.

스트레스 인가전·후의 상세한 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

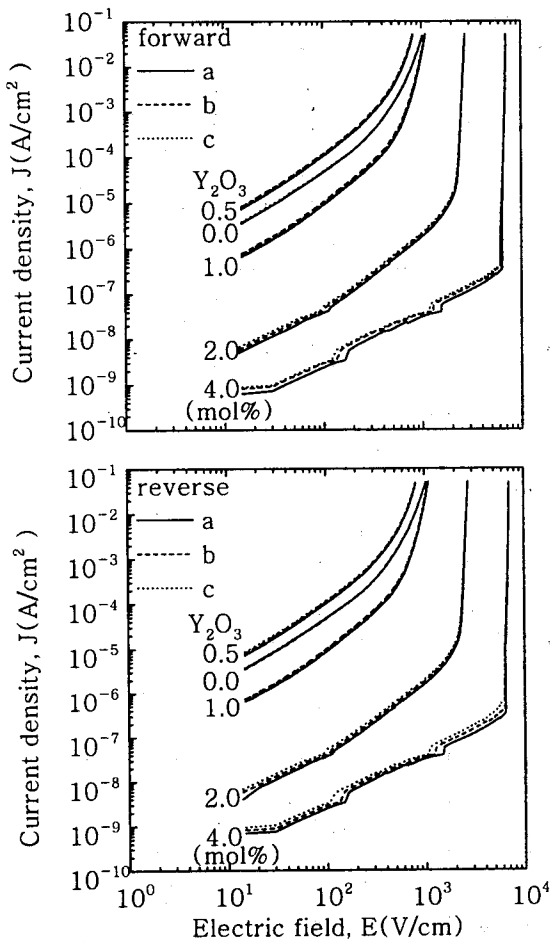
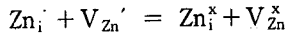


그림 1. 스트레스 인가전·후의 I-V특성; a : 스트레스 인가전, b : 0.8V_{1mA}/373K/12h, c : 0.8V_{1mA}/393K/12h

Fig. 1. I-V characteristics before and after the stress; a : initial, b : 0.8V_{1mA}/373K/12h, c : 0.8V_{1mA}/393K/12h

바리스터가 외부에서 연속적인 전압 스트레스를 받게 되면 노화가 진행되는데 바리스터의 노화현상은 입계와 결정입내의 공핍층에서의 이온이동과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 입계를 중심으로 대칭적인 공핍층에는 공간적으로 고정된 V_o, V_i와 같은 안정한 산소공공이온 및 Zn 격자와의 3가 치환형 이온, 공간적으로 유통적인 Zn_i, Zn_i'와 같은 준안정한 격자간 Zn 이온으로 되어 있으며, 이

러한 도너형 이온들은 입계면에 존재하는 V_{Zn}, V_{Zn}'와 같은 Zn공공이온인 억셉터형 이온과 전기적으로 중성을 유지하고 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 그런데 바리스터 제조과정중 소결후 냉각시 입계에서 멀리 떨어진 곳에서 Zn_i는 frozen상태이나 입계근처의 Zn_i는 쉽게 이동할 수 있다는 것이다. 스트레스 온도에서 dc 스트레스 전압인가시 대부분의 전압은 역방향 바이어스된 공핍층에 인가되고, 이온들 중에 이동도가 가장 높은 입계근처의 Zn_i 이 입계로 이동하여 다음과 같은 화학결합반응으로 탈이온화한다.



결과적으로 계면상태를 유발하는 V_{Zn}' 농도를 감소시켜 장벽높이가 낮아짐으로 인해 I-V 특성이 비대칭이 되는 결과를 초래하게 된다. 따라서 산화야연 바리스터의 시간 의존성 불안정 현상은 입계근처의 Zn_i의 확산과 직결된다고 할 수 있다.

상술한 바와 같이 노화과정에서 공핍층내의 입계근처의 Zn_i와 밀접하게 관계된다고 볼 때, 본 연구의 이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화야연 바리스터의 I-V 특성이 스트레스 후에도 거의 대칭성을 유지하는 것은 입계근처의 Zn_i 농도가 저하되거나 아니면 입계로의 이동이 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

그림 2는 스트레스에 따른 바리스터 전압의 변화율을 나타낸 것으로, 이트리아 첨가량이 증가함에 따라 그 변화율이 감소함을 알 수 있다. 전체적으로 5%이내이며, 특히 2.0mol%와 4.0mol% 이트리아가 첨가된 경우에는 1%이내로서 매우 양호한 상태를 보여준다. 바리스터 전압의 변화율이 커지게 되면 누설전류의 증가로 바리스터에서의 전력손실이 증가하기 때문에 통상적으로 10%이내로 규정하고 있다.¹³⁾

그림 3은 스트레스에 따른 비직선 지수의 변화율을 나타낸 것으로 스트레스 인가후, 각 바리스터의 α 변화율이 바이어스 방향 및 스트레스 강도에 어떠한 경향을 나타내지 않았다. 전체적으로 약 5%이내의 α 변화율을 나타냈다. 이트리아가 2.0mol% 첨가된 경우가 α 변화율의 바이어스 방향 및 스트레스 강도 의존성이 가장 작음을 알 수 있다. 한편 이트리아가 4.0mol% 첨가된 경우 스트레스를 인가하기전 α가 90을 넘는 매우 높은 비직선성을 나타냈다.

표 1. 스트레스 인가전·후의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters before and after the stress

Y ₂ O ₃ contents (mol%)	Stress condition	Bias	V _{1mA} (V)	α	I _t (μ A)
0.0	initial	Forward	45.81	4.09	100.82
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		45.81	4.09	100.43
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		45.53	4.09	101.41
	initial	Reverse	46.16	4.12	101.39
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		45.86	4.08	102.53
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		46.30	4.16	101.68
0.5	initial	Forward	33.55	3.45	119.48
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		32.06	3.33	120.31
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		32.33	3.39	120.49
	initial	Reverse	33.90	3.50	116.79
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		33.00	3.44	118.18
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		32.26	3.40	119.14
1.0	initial	Forward	71.17	7.87	64.29
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		68.77	7.46	68.58
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		68.90	7.54	66.42
	initial	Reverse	71.30	7.89	63.95
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		69.92	7.69	70.05
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		69.83	7.84	68.06
2.0	initial	Forward	249.71	40.99	2.22
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		248.40	39.94	2.51
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		247.24	39.32	2.61
	initial	Reverse	250.81	42.07	2.01
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		249.51	40.60	2.29
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		248.35	40.47	2.43
4.0	initial	Forward	683.30	91.45	50.66nA
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		681.10	86.89	61.44nA
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		679.68	86.43	65.55nA
	initial	Reverse	687.54	93.25	50.36nA
	0.8 V _{1mA} / 373K / 12h		686.27	93.88	63.50nA
	0.85 V _{1mA} / 393K / 12h		684.12	91.63	84.62nA

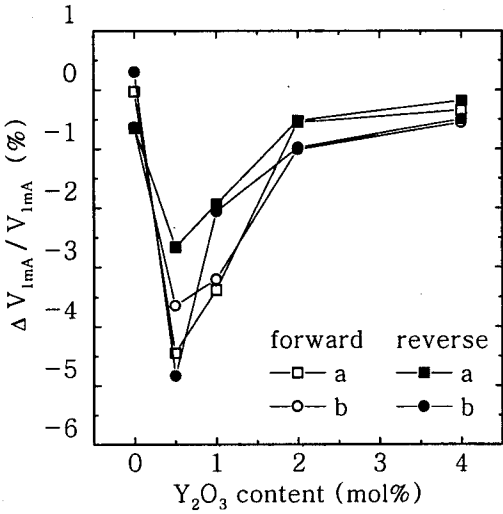


그림 2. 스트레스 인가전·후의 바리스터 전압의 변화율; a : 0.8V_{1mA}/373K/12h, b : 0.85 V_{1mA}/ 393K/12h

Fig. 2. Variation rate of varistor voltage before and after the stress; a : 0.8V_{1mA}/373K/ 12h, b : 0.85V_{1mA}/393K/12h

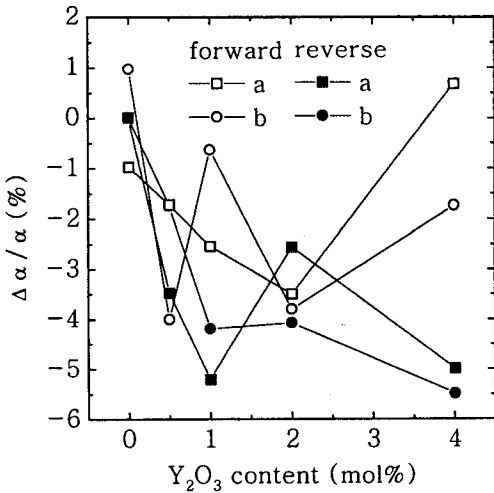


그림 3. 스트레스 인가전·후의 비직선 지수의 변화율; a : 0.8V_{1mA}/373K/12h, b : 0.85 V_{1mA}/393K/12h

Fig. 3. Variation rate of nonlinear coefficient before and after the stress; a : 0.8V_{1mA} /373K/12h, b : 0.85V_{1mA}/393K/2h

그림 4는 스트레스에 따른 누설전류의 변화율을 나타낸 것으로 이트리아 첨가량이 증가함에 따라 그 변화량이 바이어스 방향에 관계없이 증가하는 경향을 나타냈으며, 역방향이 순방향보다 스트레스 강도가 큰쪽이 작은쪽보다 큼을 알 수 있다. 특히 여기에서 주목해야 할 점은 이미 언급한 바와 같이 이트리아 첨가량이 증가할수록 바리스터 전압의 변화율이 감소하므로 누설전류의 변화율이 감소할 것으로 예상되지만, 반대의 실험결과를 나타냈다는 것이다. 이러한 현상은 이트리아 첨가량이 증가함에 따라 α 값이 크고, 장벽높이가 높으며, 스트레스 인가전의 누설전류가 작게되는 I-V 특성의 결과로 예비항복영역의 온도 의존성에 기인하는 것으로 사료된다. 이것은 스트레스 인가전의 누설전류가 작을수록 스트레스가 인가되는 동안의 예비항복영역에서의 온도 의존성이 강하며, 누설전류의 증가폭이 크다는 그림 5로부터도 알 수 있다.

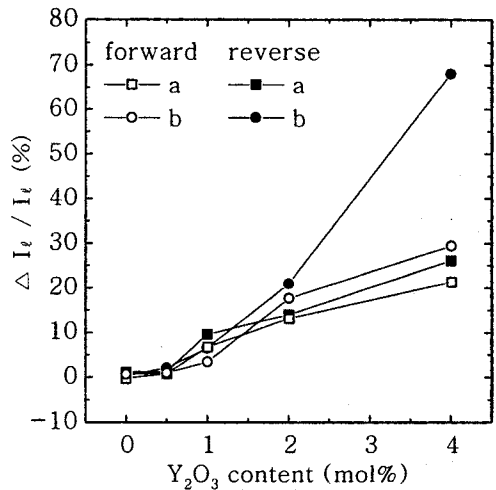


그림 4. 스트레스 인가전·후의 누설전류의 변화율; a : 0.8V_{1mA}/373K/12h, b : 0.85V_{1mA} /393K/12h

Fig. 4. Variation rate of leakage current before and after the stress; a : 0.8V_{1mA}/373K/ 12h, b : 0.85V_{1mA}/393K/12h

노화현상에서 바리스터 전압의 변화에 못지 않게 중요한 것은 그림 5에 나타낸 바와 같이 누설전류의 시간 의존성이다. 시간에 따라 누설전류의 지속적인 증가현상은 노화를 유발시키게 된다. 대체로 초기단계에 누설전류가 증가하는 추세이기는 하나,

그 이후에는 거의 일정하거나 감소추세를 나타냈으며, 특히 전도특성이 우수한 2.0mol% 및 4.0mol% 이트리아 경우 아주 안정된 특성을 나타냄을 알 수 있으며, 응용가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

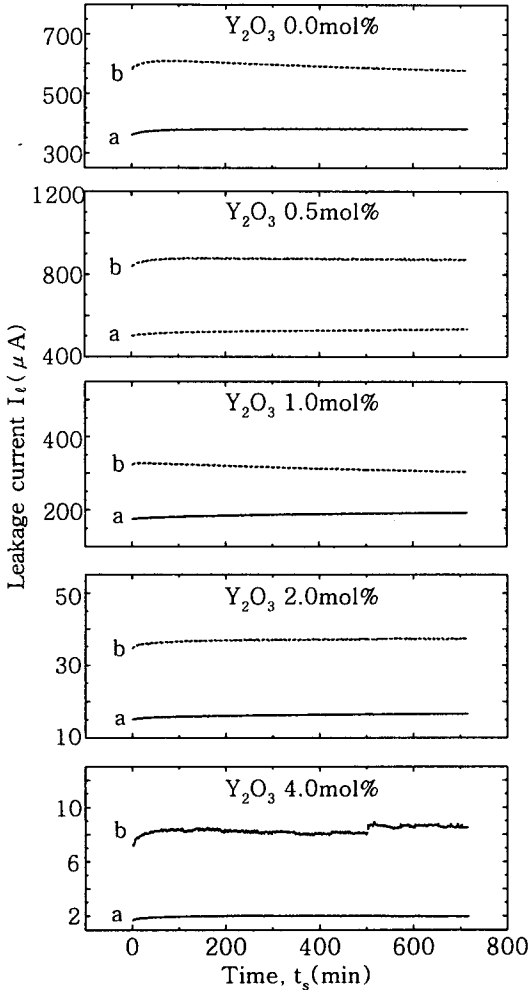


그림 5. 스트레스 인가동안의 누설전류의 시간 의존성; a : 0.8V_{1mA}/373K/12h, b : 0.85V_{1mA}/393K/12h

Fig. 5. Time dependence of leakage current during the stress; a : 0.8V_{1mA}/373K/12h, b : 0.85V_{1mA}/393K/12h

그림 6은 응용가능성이 높은 이트리아가 2.0mol%, 4.0mol% 첨가된 바리스타의 스트레스 인가전·후의 커패시턴스와 손실계수의 주파수 의존성을 나

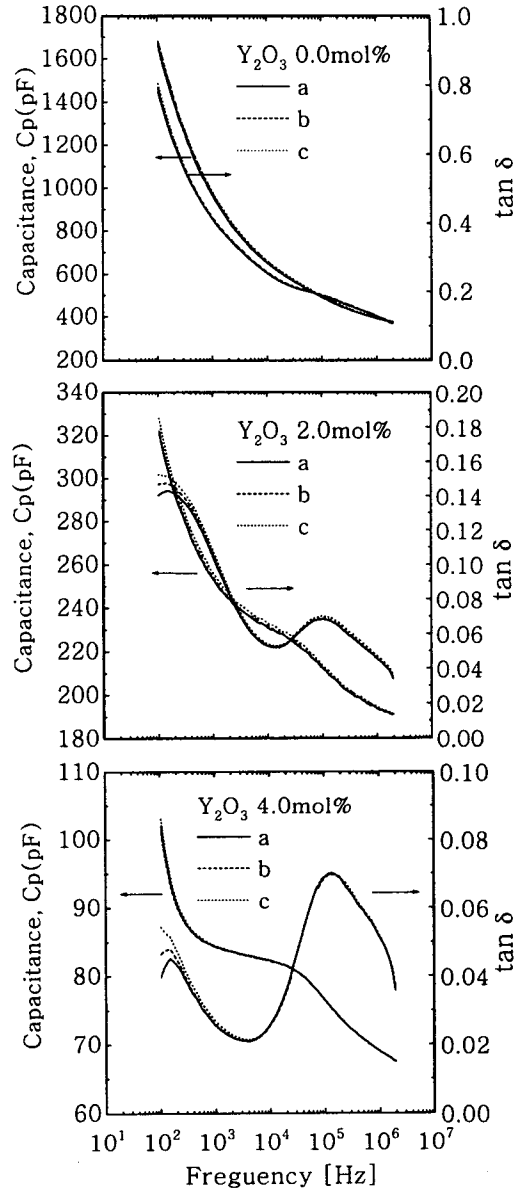


그림 6. 스트레스 인가전·후의 커패시턴스와 손실계수의 주파수 의존성; a : 스트레스 인가전, b : 0.8V_{1mA}/373K/12h, c : 0.85V_{1mA}/393K/12h

Fig. 6. Frequency dependence of capacitance and dissipation factor before and after the stress; a : initial, b : 0.8V_{1mA}/373K/12h, c : 0.85V_{1mA}/393K/12h

타낸 것이다. 스트레스 인가전·후의 주파수에 따른 커패시턴스의 변화는 매우 미미한 상태이며, 손실계수는 대략 100Hz이하의 저주파에서 다소 큰 변화를 나타냈는데, 이트리아가 4.0mol% 첨가된 것이 2.0 mol% 첨가된 것보다 변화율이 높음을 알 수 있다. 이것은 이트리아 첨가량이 증가할 때 누설전류의 변화율이 증가한다는 것과 관련이 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Zn-Pr-Co-Cr-Y 산화물로 구성되는 세라믹스의 이트리아 첨가에 따른 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터를 제작하여, 서로 다른 스트레스 조건인 $0.8V_{1mA}/373K/12h$, $0.85V_{1mA}/393K/12h$ 에서 스트레스 인가후, 25°C에서 스트레스 인가전·후의 전도특성의 안정성에 대해서 조사하였다.

전체적으로 본 연구의 조성율 및 조성비로 구성된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터는 스트레스 인가후에도 바리스터 전압 변화율이 5% 이내로서 순방향과 역방향의 I-V 특성이 거의 대칭적인 안정된 전도특성을 나타냈다. 특히 전도특성이 양호한 2.0mol%, 4.0mol% 이트리아가 첨가된 경우, 바리스터 전압의 변화율이 1% 이내였고, 비직선 지수의 변화율도 약 5% 정도로 낮게 나타났을 뿐만 아니라, 스트레스 인가동안의 시간에 따른 누설전류가 거의 일정하다는 사실로부터 안정성 면에서도 양호한 소자로 응용 가능성이 매우 높은 것으로 평가된다.

참 고 문 헌

1. M. Matsuoka, "Nonlinear properties of zinc oxide ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Zinc oxide varistor-A review," Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 65, pp. 639~646, 1986.

3. 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 109~203, 1990.
4. 岡崎清, "電子セラミックスの招待," 森北出版株式會社, pp. 183~185, 1986.
5. L. K. J. Vanadamme and J. C. Brugman, "Conduction mechanisms in ZnO varistor," J. Appl. Phys., vol. 51, pp. 4240~4242, 1980.
6. T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor," J. Am. Ceram. Soc., vol. 73, pp. 1817~1840, 1990.
7. K. Eda, A. Iga, and M. Matsuoka, "Degradation mechanism of nonohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., vol. 51, pp. 2678~2684, 1980.
8. J. Fan and R. Freer, "The electrical properties and dc degradation characteristics of silver doped ZnO varistors," J. Mater. Sci, vol. 28, pp. 1391~1395, 1993.
9. Y.-S. Lee and T.-Y. Tseng, "Phase identification and electrical properties in ZnO-glass varistors," J. Am Ceram. Soc, vol. 75, pp. 1636~1640, 1992.
10. A. Iga, M. Matsuoka, and T. Masuyama, "Effect of heat-treatment on current creep phenomena in nonohmic ZnO ceramics," Jpn. J. Appl. Phys, vol. 15, pp. 1847~1848, 1976.
11. 남춘우, 정순철, 이외천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, No. 1, pp. 48~56, 1998.
12. T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A grain boundary defect model for instability stability of a ZnO varistor," J. Mat. Sci. vol. 20, pp. 3487~3500, 1985.
13. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics ; Grain boundary effects," Ellis Horwood, pp. 86~87, 1994.