

Zn-Pr-Co-Cr-Y 산화물계 바리스터의 써지 스트레스에 대한 전기적 안정성에 소결시간의 영향

Effect of Sintering Time on Electrical Stability against Surge Stress of Zn-Pr-Co-Cr-Y Oxide-based Varistors

남춘우^{1,a}, 박종아¹, 유대훈¹
(Choon-Woo Nahm^{1,a}, Jong-Ah Park¹, and Dea-Hoon Yoo¹)

Abstract

The electrical stability against surge stress of varistors, which are composed of Zn-Pr-Co-Cr-Y oxide system, were investigated at different sintering times. As sintering time increases, the varistor voltage and nonlinear exponent decreased in the range of 279.6~179.1 and 52.5~24.9, respectively. On the contrary, the leakage current and dielectric dissipation factor increased in the range of 1.2~9.8 μ A and 0.0461~0.0651 with increase of sintering time. For all varistors, the variation rates of $V-I$ characteristic parameters against surge stress were more strongly affected in order of varistor voltage \rightarrow nonlinear exponent \rightarrow leakage current. On the whole, the electrical stability against surge stress increased with increasing sintering time. Conclusively, it is assumed that the varistors sintered for 2 h exhibited comparatively good characteristics, in view of overall characteristics.

Key Words : ZnO varistors, Electrical stability, Surge stress, Clamping voltage

1. 서 론

고도 정보사회의 발전과 함께 정보통신시스템의 반도체 소자들은 뇌써지 및 ESD에 의해 오동작하거나 파괴되기 쉽다. 시스템의 신뢰성을 높이기 위해서는 침입하는 이상전압을 차단시켜 동작회로를 보호하여야만 한다. 이런 목적으로 사용되는 소자가 전류-전압 특성이 비선형성을 나타내는 바리스터이다. ZnO 바리스터는 미량의 다수 산화물을 첨가하여 소결시킨 반도체 세라믹스 소자이다 [1-7]. 지금까지 ZnO 바리스터의 상용화는 거의 비스무스계 바리스터가 주류를 이루고 있지만, 최근 들어 시스템의 신뢰성 향상을 위해서 높은 안정성과 써지 내성을 갖을 수 있는 잠재력이 충분

한 프라세오디미아계 바리스터에 관심이 높아지고 있다. 하지만 기존의 프라세오디뮴계 바리스터의 성능평가는 주로 전기적 특성이나 직류가속열화특성이 연구되어져 왔고, ZnO 바리스터의 중요한 특성인 써지 특성은 거의 이루어지지 않았다. 따라서 고품질의 바리스터를 개발하기 위해서는 비직선성 못지 않게 각종 써지에 대한 노화특성에 대한 연구는 매우 중요하다[8-14].

따라서 본 연구에서는 Zn-Pr-Co-Cr-Y계 산화물로 구성되는 바리스터에 소정의 충격전류를 반복적으로 인가할 때 전기적 특성 변화가 수반될 것이며, 소결시간이 이에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

순도 99.9%의 시료를 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Y₂O₃로 구성된 조성식에 따라 10 μ g의 오차범위까지 정확히 평량한 후 지르코니아 불과 아세톤이

1. 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
a. Corresponding Author : cwnahm@deu.ac.kr
접수일자 : 2005. 4. 27
1차 심사 : 2005. 5. 12
심사완료 : 2005. 5. 25

든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조를 시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켰다. 시편양의 시료를 마노 유발을 사용하여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되도록 원판형으로 성형한 다음 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4℃/min의 상승·하강율로 성형체를 소결온도 1350℃에서 1, 2, 3시간으로 소결하였다. 시편을 연마기(Logitech PM5)를 사용하여 1.4 mm 두께로 경면가공하여 초음파 세척 후, Ag전극을 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉의 전극을 형성하였다. 시편의 양면에는 리드선을 부착하고 에폭시를 사용하여 패키징하였다.

2.2 미세구조 관찰

미세구조 분석을 위해 시편의 한면을 0.3 μm Al₂O₃ 분말을 이용하여 거울연마 한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 에칭 한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세조직을 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법[15]에 의한 식 (1)로 결정하였다.

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

여기서 *C_{eff}*는 테스트 선의 유효길이, *M*은 SEM의 배율, *N_{eff}*은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다. 바리스터 세라믹스의 밀도(*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 *ρ₀*는 물의 밀도, *W*는 공기속에서 시편의 무게, *W₀*는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압-전류(*V-I*) 특성은 실온에서 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(*V_{1mA}*)은 전류가 1.0 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(*I_l*)는 0.80 *V_{1mA}*에서 전류로 각각 정의되었으며, 비직선 지수(*a*)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$a = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (3)$$

여기서 *E₁*와 *E₂*는 각각 *J₁* = 1 mA/cm²와 *J₂* = 10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

유전손실계수는 1 kHz에서 1 V_{rms} 소신호를 사용하여 RLC 미터(Quadtech 7600)로 조사하였다.

2.4 썬지 스트레스 시험

썬지 스트레스에 대한 안정성을 평가하기 위해서 썬지 스트레스를 인가하기 전 초기 *V-I* 특성을 측정 한 후 그림 1과 같은 썬지시험장치(TYENG)를 사용하여 그림 2에서 나타난 8/20 μs 파형[16]을 갖는 썬지전류(*I_p*)를 다음과 같은 방법으로 순차적으로 인가하였다.

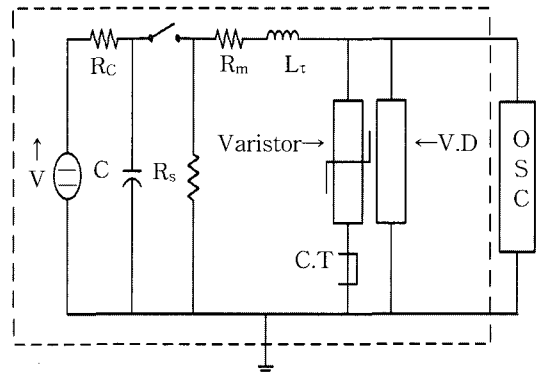


그림 1. 썬지시험장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic of a surge test system.

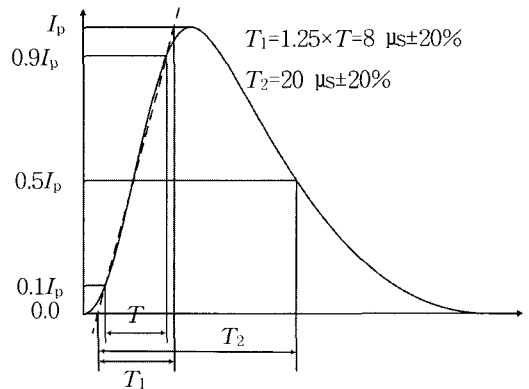


그림 2. 전형적인 썬지전류 파형.

Fig. 2. Typical surge current waveform.

- 1차 스트레스-100회/150 A/cm²
- 2차 스트레스-400회/150 A/cm²
- 3차 스트레스-700회/150 A/cm²
- 4차 스트레스-1000회/150 A/cm²

1차 스트레스가 완료된 다음에는, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일한 전기적 특성을 측정하였다.

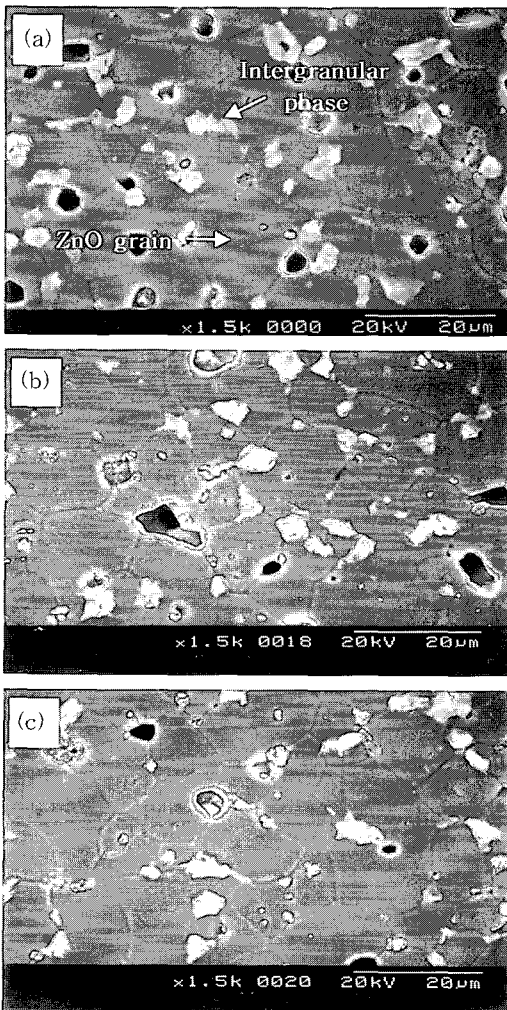


그림 3. 바리스터의 소결시간별 SEM 사진; (a) 1시간, (b) 2시간, (c) 3시간.

Fig. 3. SEM micrographs of the varistors with sintering time; (a) 1 h, (a) 2 h, and (b) 3 h.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 1350°C에서 1, 2, 3시간 소결된 바리스터의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 미세조직상은 소결시간에 관계없이 단지 ZnO 결정립과 입간상외에 다른상이 존재하지 않는 단순한 조직상을 나타내고 있는데, 이는 전형적인 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 미세구조이다. 소결시간이 증가할수록 밀도는 5.34, 5.41, 5.54 g/cm³의 범위로, 평균 결정립 크기(*d*)는 11.4, 13.9, 16.0 µm의 범위로 증가하였다.

그림 4는 소결시간에 따른 바리스터의 전계-전류밀도(*E-J*) 특성을 나타낸 것이다. 특성곡선의 knee점(拐点)을 중심으로 크게 두 부분으로 나뉘어진다. knee 부위가 각형에 가까울수록 바리스터의 특성이 우수하다. knee 부위에 있어서 뚜렷한 차이를 나타내진 않지만 미약하게나마 소결시간이 증가함에 따라 각형의 knee 부분이 라운드형으로 바뀌는 것을 확인 할 수 있는데, 이것은 비직선성의 저하를 예상할 수 있다.

그림 5는 소결시간에 따른 바리스터의 평균 결정립 크기(*d*)와 바리스터 전압(*V*_{1mA})을 나타낸 것이다. 소결시간의 증가는 바리스터 전압을 따라 279.6~179.1 V 범위로 감소시켰는데, 이것은 미세구조 결정립 크기에 직접적으로 관련이 있다. 일반적으로 바리스터 전압은 제조공정이나, 조성물에 상관없이 2~3 V/gb 범위에 있다고 알려져 있다.

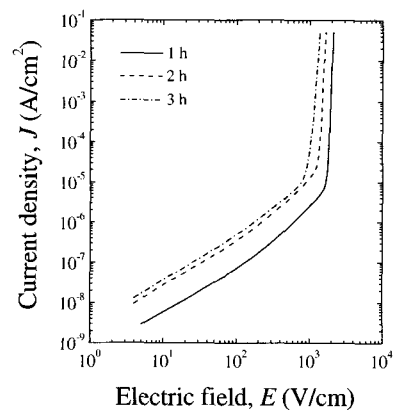


그림 4. 소결시간에 따른 바리스터의 *E-J* 특성.

Fig. 4. *E-J* characteristics of the varistors with sintering time.

측 시편의 일정 두께내의 전극간에 직렬로 연결된 입계의 수에서 결정되어진다고 할 수 있다. 결과적으로 소결시간이 증가하면서 ZnO 결정립의 성장으로 인해 입계의 수가 감소함으로써 바리스터 전압 또한 감소하게된 것이다.

그림 6은 소결시간에 따른 바리스터의 비직선 지수(α)와 누설전류(I_L)를 나타낸 것이다. 비직선

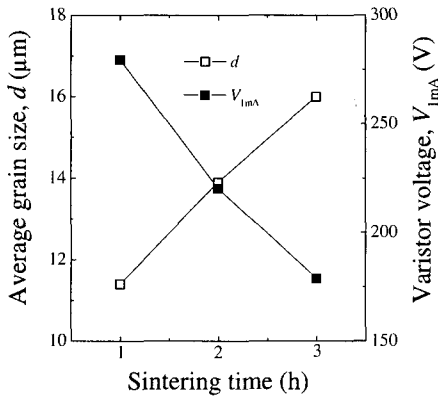


그림 5. 소결시간에 따른 바리스터의 평균 결정립 크기와 바리스터 전압.

Fig. 5. Average grain size and varistor voltage of the varistors with sintering time.

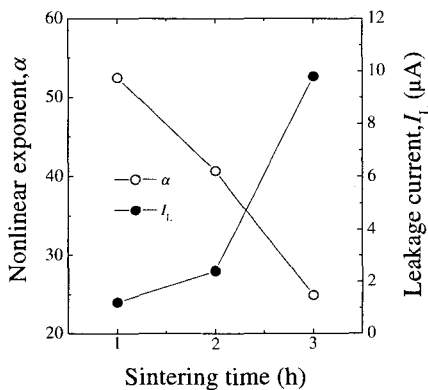


그림 6. 소결시간에 따른 바리스터의 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 6. Nonlinear exponent and leakage current of the varistors with sintering time.

지수는 비전도상태에서 전도상태로 천이시, 스윗칭되는 정도를 나타내는 바리스터의 안정성과 더불어 중요한 성능 평가지수로서, 그 값이 클수록 바리스터의 비직선성은 향상되며, 우수한 써지특성도 기대할 수 있다. 또한 누설전류는 과도한 열을 발생하지 않고 소자가 받아들일 수 있는 일정한 동작전압의 크기를 결정하는 중요한 척도로서, 가급적 작을수록 좋다. 소결시간이 증가함에 따라 비직선 지수는 52.5~24.9의 범위로 감소한 반면에 누설전류는 1.2~9.8 μA 의 범위로 증가함으로써 비직선 지수가 증가하면 누설전류가 작아지는 전형적인 전도현상을 나타내었다. 1시간에서 소결된 바리스터가 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 한편 1 kHz에서 측정된 유전손실계수($\tan\delta$)는

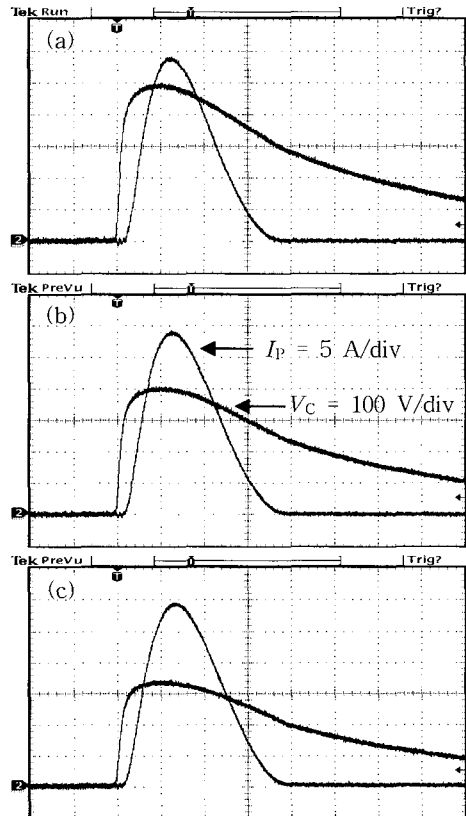


그림 7. 바리스터의 소결시간별 제한전압 특성; (a) 1시간, (b) 2시간, (c) 3시간.

Fig. 7. Clamping voltage characteristics of the varistors with sintering time; (a) 1 h, (a) 2 h, and (b) 3 h.

소결시간이 증가할수록 0.0461~0.0635의 범위로 증가하였다. 전체적으로 소결시간의 증가는 바리스터의 전기적, 유전적 특성을 저하시켰다.

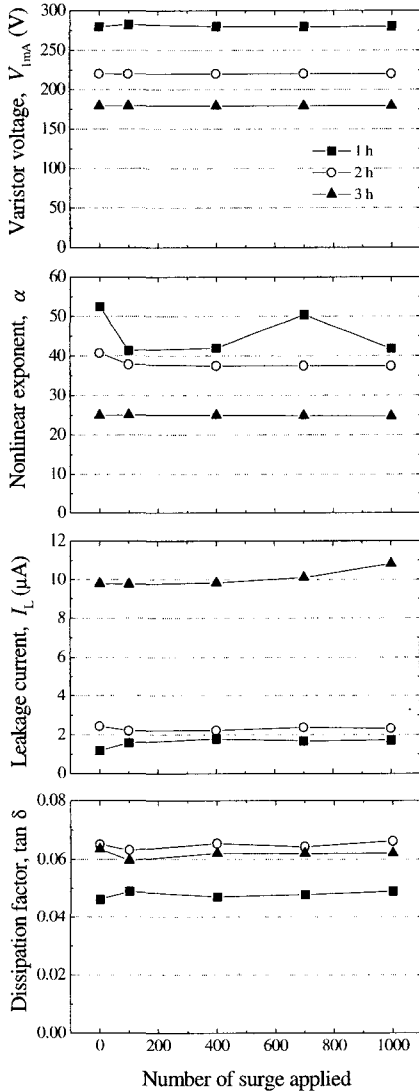


그림 8. 바리스터의 소결시간별 써지 스트레스 전·후의 전기적 특성 파라미터 변화.

Fig. 8. Variation of electrical characteristic parameters of the varistors with sintering time before and after surge stress.

그림 7은 소결시간에 따른 바리스터의 제한전압 특성으로, 8/20 μs 파형을 가진 150 A/cm²의 써지 전류(I_p)에 대한 제한전압(V_c) 특성을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것처럼 소결시간이 증가함에 따라 동일한 써지 전류에 대해 제한전압이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 바리스터 전압의 감소에 따른 결과이다. 써지의 침입으로부터 보호능력을 나타내는 제한전압비($K=V_c/V_{1mA}$)는 표 1에 나타난 바와 같이 2이하의 우수한 값을 보였다.

그림 8은 소결시간에 따른 바리스터의 써지 스트레스 전·후의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 먼저, 바리스터 전압 변화는 1시간 및 2시간에서 소결된 바리스터의 경우 0.08, -0.08로서 각각 미미하나마 증가 및 감소의 경향이 나왔으며, 3시간의 경우 -0.01로서 거의 변화가 없었다. 이것으로 보아 전반적으로 바리스터 전압은 써지 스트레스에 대해 높은 내성을 가진 것으로 추정된다. 비직선 지수 변화에서는 전체적으로 감소 경향을 나타내었지만, 1시간과 2시간에서 소결된 바리스터는 -20.04, -8.00으로 큰 폭으로 감소한 반면 3시간에서 소결된 바리스터의 경우 1차, 2차 스트레스에서는 오히려 증가하다가 4차 스트레스 이후에는 -0.64로서 소폭으로 감소하여 상대적으로 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 누설전류 변화는 2시간에서 소결된 바리스터를 제외하고는 각각 증가하는 경향이 나타났다. 유전손실계수 변화율($\% \Delta \tan \delta$)은 1시간과 2시간에서 소결된 바리스터의 경우 6.07, 1.69로서 증가한 반면 3시간에서 소결한 바리스터는 -2.20으로 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 전기적 특성에서는 1시간에서 소결된 바리스터가 우수하게 나타났지만 써지 스트레스 시험 결과 3시간에서 소결된 바리스터가 가장 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 한편 제한전압비는 소결시간이 증가함에 따라 증가하였지만 써지 스트레스에 따른 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 써지 스트레스 전·후의 자세한 전기적 특성 및 써지 특성 파라미터의 변화를 표 1에 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 Zn-Pr-Co-Cr-Y계 산화물로 구성되는 바리스터에 소정의 충격전류를 반복적으로 인가할 때 전기적 특성 변화를 바리스터의 소결시간에 따라 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

표 1. 소결시간에 따른 바리스터의 써지 스트레스 전·후의 전기적 특성 파라미터.

Table 1. Electrical characteristic parameters of the varistors with sintering time before and after surge stress.

Sintering time	No. of Surge stress	K	V_{1mA} (V)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
1 h	initial	-	279.60	0	52.45	0	1.18	0	0.0461	0
	100	1.73	282.56	1.06	41.36	-21.14	1.58	33.90	0.0489	6.07
	400	1.75	279.89	0.10	42.03	-19.87	1.78	50.85	0.0470	1.95
	700	1.75	279.67	0.03	50.36	-3.98	1.68	42.37	0.0478	3.69
	1000	1.75	279.83	0.08	41.94	-20.04	1.72	45.76	0.0489	6.07
2 h	initial	-	220.37	0	40.74	0	2.43	0	0.0651	0
	100	1.81	220.17	-0.09	37.86	-7.07	2.19	-9.88	0.0632	-2.92
	400	1.81	220.26	-0.05	37.52	-7.90	2.22	-8.64	0.0654	0.46
	700	1.82	220.24	-0.06	37.55	-7.83	2.37	-2.47	0.0643	-1.23
	1000	1.82	220.19	-0.08	37.48	-8.00	2.31	-4.94	0.0662	1.69
3 h	initial	-	179.05	0	24.91	0	9.78	0	0.0635	0
	100	1.87	178.99	-0.03	25.03	0.48	9.75	-0.31	0.0596	-6.14
	400	1.87	179.02	-0.02	24.94	0.12	9.82	0.41	0.0621	-2.20
	700	1.87	179.02	-0.02	24.85	-0.24	10.10	3.27	0.0620	-2.36
	1000	1.87	179.07	0.01	24.75	-0.64	10.81	10.53	0.0621	-2.20

써지 스트레스는 바리스터 전압→비직선 지수→누설전류의 순으로 전기적 특성에 크게 영향을 미쳤다. 소결시간의 증가는 써지 스트레스에 대한 전기적 안정성을 향상시켰으며, 3시간 소결된 바리스터가 써지 스트레스의 내성이 가장 우수하였다. 써지 스트레스 전의 전기적 특성 파라미터를 고려하면, 전체적으로 2시간 소결된 바리스터가 우수한 전기적 특성 및 써지 스트레스 특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc oxide varistor-a review", Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 639, 1986.
 [2] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
 [3] 電氣學會, "酸化亞鉛素子の新適用技術動向", 電氣學會技術報告, 第579号, p. 4, 1996.
 [4] A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, "Compositional effects on the

liquid-phase sintering of praseodymium oxides-based zinc oxides varistors", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 8, p. 2098, 1993.

[5] International Electrotechnical Committee, "IEC 1000-4-series, electromagnetic compatibility", IEC publisher, 1992.
 [6] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide", Ceram. Bull., Vol. 66, No. 9, p. 1329, 1987.
 [7] ニューケラスシリーズ 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用", 學獻社, p. 149, 1990.
 [8] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, electrical properties, and degradation behavior of praseodymium-based doped with Y_2O_3 ", J. Mater. Sci., Vol. 35, No. 12, p. 3037, 2000.
 [9] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Highly stable electrical properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 -based varistor cermics", Mater. Lett., Vol. 57, No. 7, p. 1322, 2003.

- [10] C.-W. Nahm, J.-A. Park, and M.-J. Kim, "Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistor ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 39, No. 1, p. 307, 2004.
- [11] 유대훈, 김명준, 박종아, 남춘우, "ZPCCE계 바리스타의 썬지 스트레스에 대한 안정성", 대한전기학회 하계학술대회논문집, C권, p. 1706, 2004.
- [12] 남춘우, 정순철, 이외천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스타의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 1호, p. 48, 1998.
- [13] 박종아, 김명준, 유대훈, 남춘우, "바리스타의 썬지 스트레스 특성에 소결시간의 영향", 전기전자재료학회 추계학술대회논문집, p. 408, 2004.
- [14] 남춘우, 김향숙, "바리스타 세라믹스의 소결시간에 따른 전기적 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11권, p. 946, 2002.
- [15] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.
- [16] International Electrotechnical Committee, "IEC 61000-4-series, Electromagnetic Compatibility", IEC publisher, 1992.