

ZPCCL계 세라믹스의 바리스터 특성

남 춘 우[†]
동의대학교 전기공학과

Varistor Properties of ZPCCL-based Ceramics

Choon-Woo Nahm[†]

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2006년 4월 26일 받음, 2006년 7월 4일 최종수정본 받음)

Abstract The varistor properties of ZPCCL-based ceramics were investigated at different La_2O_3 contents in the range of 0~2.0 mol%. As La_2O_3 content increased, the ceramic density greatly increased in the range of 4.71~5.77 g/cm^3 and the varistor voltage greatly decreased in the range of 503.5~9.4 V. The varistor with 0.5 mol% La_2O_3 exhibited good nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 81.6 and the leakage current is 0.2 μA . Furthermore, the varistors exhibited the high electrical stability, with $\% \Delta V_{1\text{mA}} = -1.1\%$, $\% \Delta \alpha = -3.7\%$, and $\% \Delta I_L = +100\%$ for DC accelerated aging stress condition of 0.95 $\text{V}_{1\text{mA}}/150^\circ\text{C}/24 \text{ h}$.

Key words La_2O_3 , Stability, DC accelerated aging stress, ZPCCL-based ceramics.

1. 서 론

산화아연(ZnO) 바리스터는 비선형적인 전압(V)-전류(I) 특성을 나타내는 써지 보호소자이다.^{1,2)} 바리스터는 피보호기의 전단이나 전원부에 병렬접속으로 배치되어 무작위적으로 인입되는 다양한 써지를 접지로 방전시켜 피보호 소자나 회로시스템의 오동작, 손상, 파괴되는 것을 방지할 수 있는 가장 효과적인 수단으로 사용된다.

현재 범용으로 사용되는 대부분의 ZnO 바리스터는 제 1의 부성분 Bi_2O_3 가 바리스터 형성산화물로 첨가된 ZnO 바리스터로서 Bi_2O_3 의 낮은 용점(825°C)으로 인해 고온 소결시 휘발되거나 액상소결로 많은 상을 형성시킴으로써 재현성이 나빠지거나 입계수의 감소로 써지흡수력이 떨어지는 문제점을 안고 있다.³⁾ 이 점 때문에 Bi_2O_3 를 대체할 수 있는 새로운 바리스터 형성산화물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중의 하나가 Pr_6O_{11} 가 첨가된 소위 Pr계 ZnO 바리스터⁴⁾로 최근들어 프라세오디뮴계의 개발에 대한 기대가 점차 증가하고 있는데, 이것은 Bi계 ZnO 바리스터의 액상소결에 기인하는 몇 가지 본질적인 단점³⁾을 해결하기 위해서이다. Pr계 ZnO 바리스터 세라믹스는 비선형성 뿐만 아니라 안정성에서도 탁월한 성능을 나타내고 있어 차세대 ZnO 바리스터 세라믹스로서 상당한 기대를 모으고 있다.⁵⁻¹⁴⁾ 국내외적으로 Pr계 바리스터 세라믹스는 칩 바리스터 부분에서 일

부 상품화가 이루어져 있으나 디스크형은 아직 개발단계에 있다. 특히 대구경 통신용 바리스터나 발전급, 배전급 등 전력용 피뢰기 분야의 응용가능성이 상당히 높아 지속적인 연구개발이 필요하다.

본 연구에서는 부성분으로 첨가된 Pr_6O_{11} , CoO, Cr_2O_3 에 La_2O_3 가 첨가되었을 때 바리스터 특성이 크게 개선됨을 보고하고, 그것의 첨가량이 바리스터 세라믹스의 전기적 성질 및 직류가속열화특성에 미치는 영향을 고찰하여 응용가능성을 탐색하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

순도 99.9%의 시료 산화아연, 프라세오디뮴 산화물(0.5 mol%), 코발트 산화물(1.0 mol%), 크롬 산화물(0.5 mol%) 및 란탄 산화물(0~2.0 mol%)을 정확히 칭량하여 지르코니아 불과 아세톤이 든 용기에 넣어 24시간 동안 불밀 한 후 750°C 에서 2시간 하소시켰다. 시료를 마노유발을 이용하여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt.% 첨가시킨 후, 균일하게 혼합하여 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 다음, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 1300°C 에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편은 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포하고, 600°C 에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

[†]E-Mail : cwnahm@deu.ac.kr

2.2 미세구조 관찰

시편의 단면을 래핑하여 0.3 μm Al_2O_3 분말로 거울 연마한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법¹⁵⁾에 의한 식 (1)로 결정하였다.

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

여기서 C_{eff} 는 테스트 선의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다. 조직상의 변화는 XRD (D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각 (2θ) 20~80°의 범위에서 X선 회절분석을 행하였다. 세라믹스의 소결밀도(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 ρ_0 는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 Keithley 237 Unit를 사용하여 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm² 일 때의 전압이고, 누설전류(I_L)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비선형 계수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (3)$$

여기서 V_1 와 V_2 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

2.4. DC 가속열화 시험

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가 전 V-I 특성을 측정한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스-0.85 $V_{1\text{mA}}/115^\circ\text{C}/24\text{ h}$
- 2차 스트레스-0.90 $V_{1\text{mA}}/120^\circ\text{C}/24\text{ h}$
- 3차 스트레스-0.95 $V_{1\text{mA}}/125^\circ\text{C}/24\text{ h}$
- 4차 스트레스-0.95 $V_{1\text{mA}}/150^\circ\text{C}/24\text{ h}$

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설

전류의 변화인 열화율 계수(K_T)는 식 (4)로 계산하였다.¹⁶⁾

$$I_L = I_{L0} + K_T \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

여기서 I_L 은 시간 t에서 누설전류, I_{L0} 는 t=0에서 I_L 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 La_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. La_2O_3 가 첨가되지 않는 4성분계로 구성된 바리스터 세라믹스는 La_2O_3 가 첨가된 것과 비교시 많은 기공을 가지고 있음을 알 수 있다. 이 세라믹스의 밀도는 4.71 g/cm³에 불과하였다. 첨가량이 증가함에 따라 기공은 급격히 줄어들었으며, 0.5 mol% 첨가시 밀도는 5.40 g/cm³으로 크게 증가하였고, 1.0 mol% 이상에서는 5.77 g/cm³로 이론밀도(5.78g/cm³)에 가까운 높은 치밀성을 나타내었다. 바리스터 세라믹스의 구조상은 ZnO 결정립과 입간층(intergranular layer)으로 구성된 단순한 미세구조임을 Fig. 2에 나타낸 XRD 회절분석으로부터 확인하였다. 입간층은 미량의 한계용량 외에 La_2O_3 와 Pr_6O_{11} 이 입계로 편석하여 생긴 것으로 사료된다. La_2O_3 첨가량이 증가할수록 입계부위에 제2상의 편석량이 증가함을 알 수 있다. 평균 결정립 크기(d)는 La_2O_3 첨가량의 증가에 따라 4.0~8.5 μm 로 범위에서 증가하였다. 바리스터 세라믹스에서 결정립 크기는 직접적으로 항복전압에 크게 영향을 미치는 미세구조적 파라미터이다. 상세한 미세구조 파라미터는 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3은 La_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 바리스터의 전도특성은 knee부위를 중심으로 낮은 전계범위의 누설전류영역과 높은 전계영역의 항복영역으로 나눌 수 있다. 그 구분이 분명할 수록 비선형성이 우수한 것으로 볼 수 있다. La_2O_3 첨가량이 0.5 mol%까지 증가시에는 비선형성이 증가하다 첨가량이 그 이상 증가하면 급격히 비선형성이 감소하는 것으로 나타났다. Table 2에는 바리스터의 전도특성 파라미터를 요약하여 나타내었다. 바리스터는 두께소자로서 입계당 항복전압과 결정립크기에 따라 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$), 즉 항복전압이 결정된다. 입계당 전압은 입계가 활성적일 때 2~3 V/gb로서 그 이하이면 항복전압은 여러 가지 변수에 따라서 변하게 된다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 503.2~9.4 V/mm의 범위로 감소하였는데 특히 1.0 mol%에서 바리스터 전압이 대략 100 V/mm로 크게 감소하였다. 이것은 Table 1에 나타낸 바와 같이 입계당 전압(V_{gb})이 0.9 V/gb에 불과하기 때문이다. 입계당 전압은 다음과 같이 계산된다.

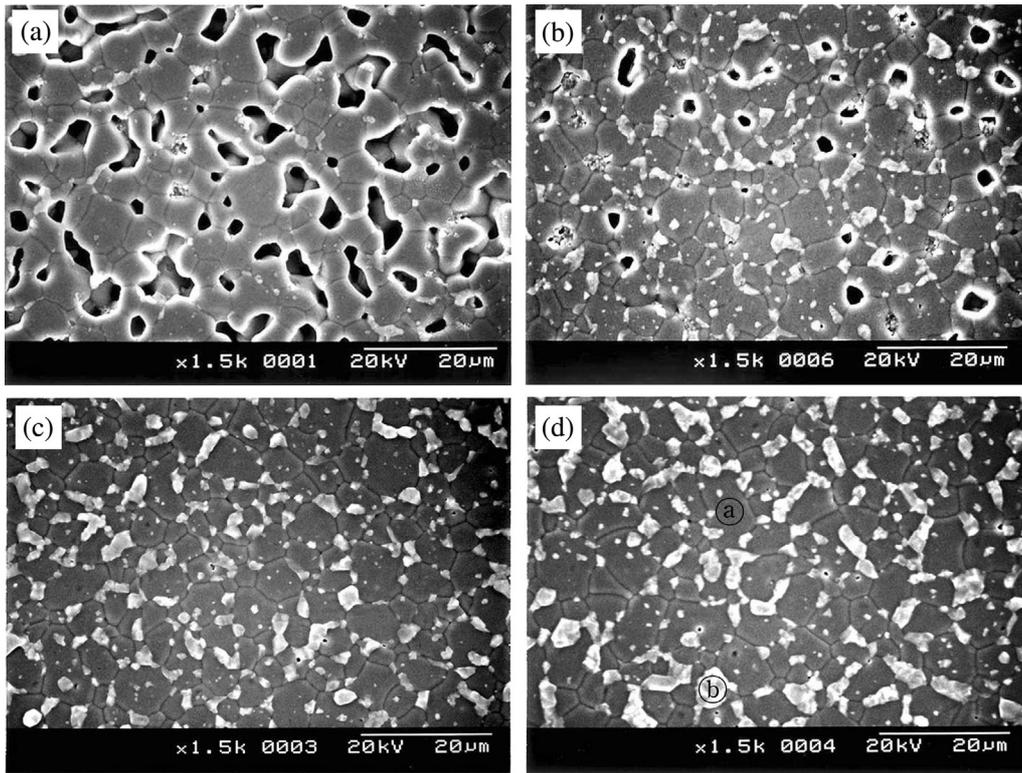


Fig. 1. SEM micrographs of the varistors for different La_2O_3 contents; (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%. (a): ZnO grain and (b): Intergranular layer.

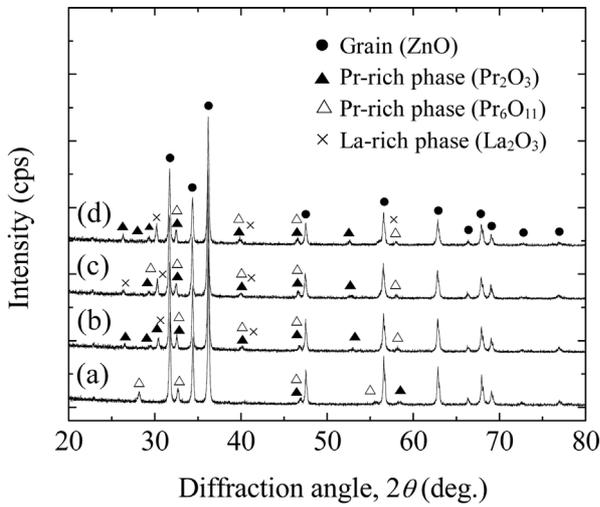


Fig. 2. XRD patterns of the varistors for different La_2O_3 contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

$$V_{1mA} = N_{gb} \cdot V_{gb} = \left(\frac{D}{d}\right) \cdot V_{gb} \quad (4)$$

여기서 N_{gb} 는 입계의 수, D 는 바리스터 시편 두께, d 는 평균 결정립 크기이다.

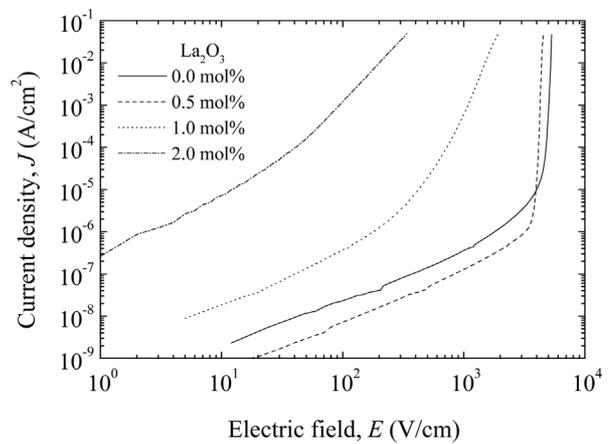


Fig. 3. Current density-Electric field characteristics of the varistors for different La_2O_3 contents.

Fig. 4는 La_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 비선형 계수(α)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. α 는 비전도 상태에서 전도 상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수로서 전도기구에서 터널링 기구가 열전자 방출기구보다 어느 정도 우세한가와 관계된다. 따라서 전압 증가에 따라 터널링에 의해 형성되는 전류가

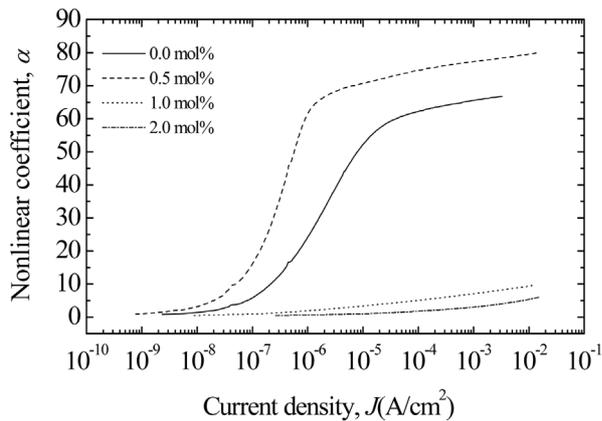


Fig. 4. Nonlinear coefficient-current density characteristics of the varistors for different La_2O_3 contents.

점점 증가하게 되므로 그림에서 알 수 있듯이 전류가 증가하게 되면 비선형 계수는 증가하게 된다. 특정 전류범위에서 α 값이 급격히 변하게 되면 α 값은 높아지게 되나 전류가 증가함에 따라 α 값이 선형적으로 증가하게 되면 낮은 α 값을 나타내게 된다. 따라서 La_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터와 La_2O_3 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터는 높은 α 값을 나타내며, La_2O_3 첨가량이 1.0 mol% 이상인 바리스터는 낮은 α 값을 나타낸다.

La_2O_3 첨가량에 따른 비선형 계수(α)의 변화추이를 Fig. 5에 도시하였다. La_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터의 α 도 60이상으로 높은 값을 나타내었으며, 0.5 mol% 까지 증가시에는 α 는 81.6으로 최대치까지 증가하였다. 비선형 계수가 80 가까이 된다는 것은 바리스터에서 흔히 얻을 수 있는 값이 아닌 매우 의미 있는 값이다. 그

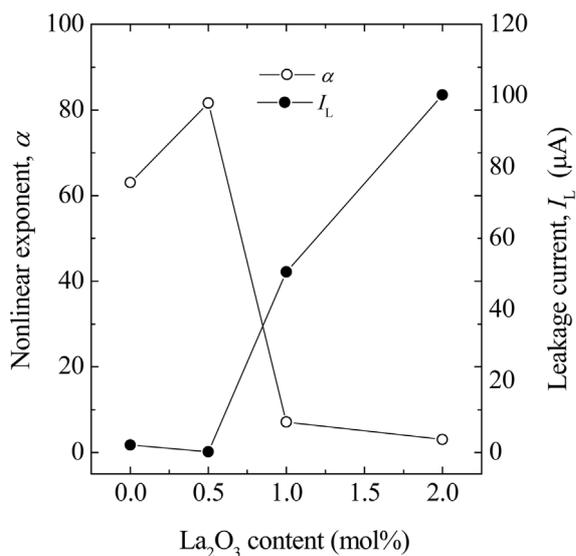


Fig. 5. Variation of nonlinear coefficient and leakage current of the varistors for different La_2O_3 contents.

러나 첨가량이 그 이상일 때는 10에도 미치지 않을 정도로 매우 크게 감소하였다. 이 같은 현상은 입계가 매우 비활성화되었기 때문이다. 즉 La_2O_3 첨가량이 1.0 mol%에 가깝게 첨가되면 입계 부위의 계면상태 밀도가 낮아져 장벽높이가 크게 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. 실제 전도특성 곡선에서 확인한 바와 같이 입계당 항복전압이 0.9에 불과해 비선형 계수가 매우 낮을 것으로 예상된다. 더 첨가하면 더욱 장벽 높이가 낮아져 α 가 3정도에 불과한 유사 오음성에 접근한다. 누설전류(I_L)는 비선형 계수와는 대체로 상반된 변화추이를 보여준다. La_2O_3 첨가량에 따른 입계부위의 장벽높이가 비선형 계수에 영향을 미치듯이 누설전류에도 큰 영향을 미치게 된다. 1.0 mol% 이상일 때 누설전류가 급격히 증가하였다. 이렇게 볼 때 La_2O_3 첨가량이 0.5 mol%일 때 가장 우수한 바리스터 특성이 나타남을 확인할 수 있다.

바리스터가 실제 시스템에 적용되기 위해서 비선형성 특성에 못지않게 중요한 것이 가속열화특성이다. 이것은 시스템의 신뢰성과 직결되기 때문이다. 아무리 높은 비선형 계수를 가지고 있다고 하더라도 안정성이 나쁘다면 시스템을 보호할 수가 없게 되는 것이다. Fig. 6는 바리스터 특성이 우수한 0, 0.5 mol%에 대해서 연속적인 DC 가속열화 스트레스에 따른 누설전류의 변화추이를 나타

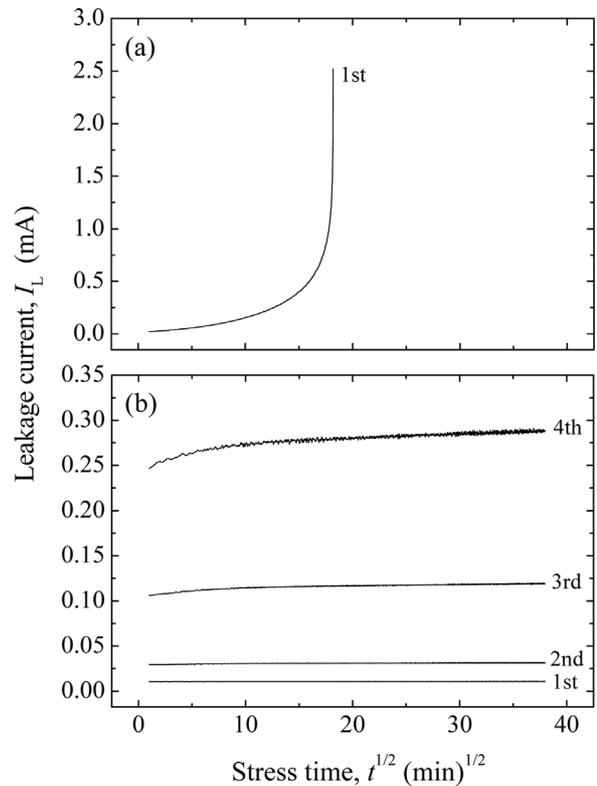


Fig. 6. Variation of leakage current of the varistors during DC accelerated aging stresses; (a) 0.0 mol% La_2O_3 and (b) 0.5 mol% La_2O_3 .

낸 것이다. 비선형 계수가 작은 바리스터는 큰 것과 비교하여 마치 열화가 된 것과 같기 때문에 가속열화특성 조사를 생략하였다. La_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터는 1차 가속열화 스트레스에서 단시간에 열폭주 현상이 발생함으로서 극도로 낮은 안정성을 나타내었다. 이는 이론밀도 대비 81%인 저밀도에 기인하는 것으로써, 기공의 증가로 인해 입계 수의 감소로 전도경로가 한정되었기 때문이다. 반면 La_2O_3 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터는 4차에 걸쳐 열폭주 현상이 발생되지 않아, DC 가속열화 스트레스에 대한 안정성이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 소결밀도가 크게 증가하였고, 누설전류도 감소한데 그 원인이 있는 것으로 사료된다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 1차에서 4차까지 스트레스에 따른 열화율 계수(K_T)는 $0.05 \rightarrow 0.24 \rightarrow 1.48 \rightarrow 4.65 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 순으로 증가함으로서 스트레스 강도가 증가함에 따라 열화 정도가 큼을 알 수 있다. 안정성 평가척도에 중요한 요소인 V-I 특성 파라미터의 변화율을 Table 2에 나타내었다. 특히 열화와 직접적인 관련이 있는 바리스터 전압 변화율($\% \Delta V_{1\text{mA}}$)은 안정성 평가에 매우 중요한 요소이며 통상적으로 $\% \Delta V_{1\text{mA}}$ 은 $0.85 \text{ V}_{1\text{mA}}/85^\circ\text{C}/1000\text{h}$ 조건의 스트레스 동안 10% 이내로 규정하고 있다. Table 2에 나타낸 바와 같이 0.5 mol% La_2O_3 첨가의 바리스터의 경우 4차 가속열화 스트레스에서 바리스터 전압이 -1.1%의 매우 낮은 변화율을 나타내었으며, 비선형 계수도 -3.7%로 역시 낮은 변화율을 나타내었다. 누설전류는 3차 가속열화 스트레스 인가 후까지는 여전히 크게 변하지 않았으나, 4차 가속열화 스트

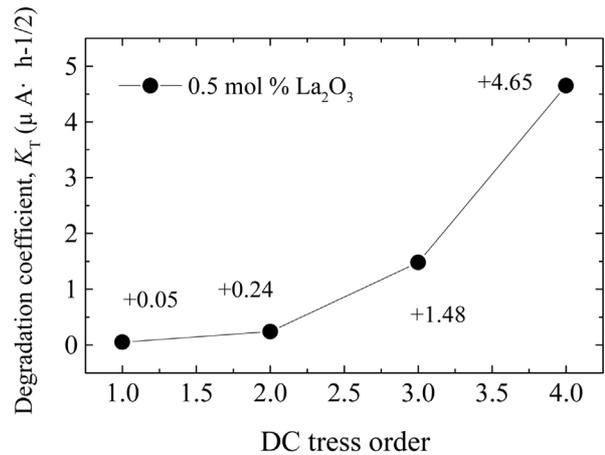


Fig. 7. Degradation coefficient of the varistors doped with 0.5 mol% La_2O_3 after DC accelerated aging stress.

레스 후에는 초기치의 2배로 증가하였다. 그러나 $0.4 \mu\text{A}$ 로 역시 낮은 값을 나타내었다.

이상에서 고찰한 바와 같이 대략 0.5 mol%의 La_2O_3 첨가는 바리스터의 비선형성을 크게 증가시켰을 뿐만 아니라 미세구조적 치밀성도 증가시켜 안정성을 크게 향상시키는 것으로 나타나 응용가능성이 높은 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 논문에서는 La_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 미세

Table 1. Microstructural and V-I characteristic parameters of the varistors for different La_2O_3 contents.

La_2O_3 contents (mol%)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$d(\mu\text{m})$	$V_{1\text{mA}}(\text{V}/\text{mm})$	$V_{\text{gb}}(\text{V}/\text{gb})$	α	$I_L(\mu\text{A})$
0.0	4.71	4.0	503.5	2.0	63.0	2.1
0.5	5.40	6.9	427.2	2.9	81.6	0.2
1.0	5.77	7.9	108.0	0.9	7.1	50.6
2.0	5.77	8.5	9.4	0.08	3.1	100.2

Table 2. Variation of V-I characteristic parameters of the varistors after DC accelerated aging stress; (a) 0.0 mol% La_2O_3 and (b) 0.5 mol% La_2O_3 .

La_2O_3 contents (mol%)	Stress state	$V_{1\text{mA}}(\text{V}/\text{mm})$	$\% \Delta V_{1\text{mA}}$	α	$\% \Delta \alpha$	$I_L(\mu\text{A})$	$\% \Delta I_L$
0.0	Before	503.5	0	63.0	0	2.1	0
	1st	Thermal runaway					
0.5	Before	427.2	0	81.6	0	0.2	0
	1st	424.7	-0.6	81.2	-0.5	0.1	-50
	2nd	424.0	-0.8	80.1	-1.8	0.1	-50
	3rd	423.2	-0.9	78.1	-4.3	0.2	0
	4th	422.3	-1.1	78.6	-3.7	0.4	100

구조, 전도특성 및 전기적 안정성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. La_2O_3 첨가는 바리스터의 미세구조적 소결밀도를 향상시켰다.

2. 바리스터 전압은 La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 503.5~9.4 V/mm의 범위로 감소하였다.

3. 0.5 mol% La_2O_3 첨가된 바리스터에서 비선형 계수가 81.6, 누설전류가 0.2 μA 의 가장 높은 비선형성을 나타내었다.

4. La_2O_3 첨가량이 대략 1.0 mol%에 가깝거나 그 이상일 때 비선형성이 크게 저하되는 것으로 나타났다.

5. 0.5 mol% La_2O_3 첨가된 바리스터는 DC 가속열화 스트레스 조건(0.95 $\text{V}_{\text{1mA}}/150^\circ\text{C}/24\text{h}$): 0.95 $\text{V}_{\text{1mA}}/150^\circ\text{C}/24\text{h}$ 에서 $\% \Delta V_{\text{1mA}} = -1.1\%$, $\% \Delta \alpha = -3\%$, $\% \Delta I_{\text{L}} = +100\%$ 를 나타내는 우수한 전기적 안정성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Amer. Ceram. Soc., **73**, 1817 (1990).
3. Y. S. Lee and T. Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **75**, 1636 (1992).
4. K. Mukae, Amer. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1329 (1987).
5. A. B. Alles and V. L. Burdick, J. Appl. Phys., **70**, 6883 (1991).
6. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 2098 (1993).
7. Y.-S. Lee, K.-S. Liao and T.-Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **79**, 2379 (1996).
8. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **47**, 182 (2001).
9. C.-W. Nahm, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **15**, 29 (2004).
10. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **57**, 1317 (2003).
11. C.-W. Nahm, B.-C. Shin and B.-H. Min, Mater. Chem. Phys., **82**, 157 (2003).
12. C.-W. Nahm, Mater. Lett., **58**, 2252 (2004).
13. C.-W. Nahm, J.-A. Park, B.-C. Shin and I.-S. Kim, Ceram. Internation., **30**, 1009 (2005).
14. H. H. Hng and K. M. Knowles, J. Mater. Sci., **37**, 1143 (2002).
15. J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Amer. Ceram. Soc., **97**, 109 (1972).
16. J. Fan and R. Freer, J. Amer. Ceram. Soc., **77**, 2663 (1994).