

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 바리스타의 d.c. 스트레스에 따른 안정성에 관한 연구

윤한수*, 류정선, 남춘우
동의대학교 전기공학과

A Study on the Stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-Based Varistors with d.c. Stress

Han-Soo Yoon*, Jung-sun Ryu, Choon-Woo Nahm
Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

Abstract - The stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃ based varistors with d.c. stress were investigated. ZnO varistor doped with 4.0 mol% Dy₂O₃ exhibited the highest nonlinear exponent, but stability was very poor because of low density. In particular, the varistor containing 0.5 mol% Dy₂O₃ showed very excellent V-I characteristic, which the nonlinear exponent was 67.39 and leakage current was 1.18 μA, and high stability.

기서 E₁, E₂는 J₁=1 mA/cm², J₂=10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의 V-I 특성을 측정할 시편에 다음과 같은 각각의 d.c. 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스- 0.80 V_{1mA}/90°C/12h

2차 스트레스- 0.85 V_{1mA}/115°C/12h

3차 스트레스- 0.90 V_{1mA}/120°C/12h

4차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/125°C/12h

5차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/150°C/12h

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속해서 2, 3, 4, 5차 스트레스를 바리스타에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정함으로써 증착된 스트레스를 인가하였다.

바리스타 특성에 대한 전기적 측정을 완료한 후, 시편의 래핑 및 폴리싱을 한 다음, 1100°C에서 25분 동안 열적 예칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법⁽⁷⁾에 의한 식, $d = 1.56 C_{eff} / M N_{eff}$ (C_{eff}는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정하였다. 세라믹스의 밀도(ρ_m)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho = W \rho_0 / (W - W_0)$ (ρ₀는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W₀는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

1. 서 론

M. Matsuoka에 의해 개발된 ZnO 바리스타는 높은 비직선성과 고에너지 흡수성을 갖는 세라믹 반도체 저항 소자이다⁽¹⁾. 이러한 특성을 이용하여 전자기기의 반도체 소자나, 회로시스템을 보호하는 서지흡수소자에서부터 안정된 전력설비를 위한 송·배전용 파괴기의 핵심소자에 이르기까지 광범위하게 사용되어져 왔다^(2,3). 그러나 대부분의 바리스타를 차지하고 있는 Bi₂O₃계 ZnO 바리스타는 개발이후 많은 연구로 그 특성이 우수하긴 하나 높은 반응성과 휘발성으로 몇가지 문제점을 안고 있다. 최근에는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스타에 대한 연구가 국내에서 활발히 연구되고 있으며 그 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다⁽⁴⁻⁶⁾.

본 논문의 목적은 우수한 비직선성과 안정성을 갖는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스타를 개발하기 위해 기존의 4성분계 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계에 Cr₂O₃를 첨가시켜 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCDD계 바리스타의 비직선성 및 안정성을 조사하는 것이다.

2. 실험 방법

(98.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Dy₂O₃ (x = 0.0-4.0)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 후 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C (4°C/min)에서 2시간 하소하고 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승·하강율을 4°C/min으로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 40분간 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다.

V-I 특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm²까지 전도특성을 측정하였다. 바리스타 전압 V_{1mA}는 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류 I_l은 바리스타 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 α는 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조사진으로 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 18.61-3.64 μm의 범위로 감소하였다. 이러한 결과는 그림에서 알 수 있듯이 Dy₂O₃가 첨가됨에 따라 입계와 입계교차점에 Pr 과다상과 Er 과다상으로 보이는 벌크 입간상이 점차적으로 증가함으로 인해 결정립 성장을 억제한 결과로 생각되어진다. 그림에서 Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공의 분포 또한 증가하였으며, 이로 인해 밀도는 5.53-4.34 g/cm³의 범위로 감소하였다.

표 1은 Dy₂O₃의 첨가량에 따른 자세한 V-I 파라미터를 나타낸 것으로 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 바리스타 전압은 증가하였다. 이것은 앞서 설명한 미세구조와도 연관이 있으며, 즉 평균 결정립 크기의 감소에 의한 것으로 사료된다. 그리고 비직선 지수는 0.5 mol%에서부터 감소하다 4.0 mol%에서 최고값을 나타내었다. 누설전류는 보통 비직선 지수와 절대적이지는 않지만 연관이 있으며 본 실험에서는 거의 일치하였으나 0.5 mol%의 경우 오히려 4.0 mol%보다 낮은 것으로 나타났다.

전체적인 V-I 파라미터를 볼 때 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 바리스타가 비직선 지수와 누설전류가 각각 67.

39. 1.18 μA 로 매우 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있으며, 밀도 또한 높은편이어서 후에 언급될 안정성 평가에서 아주 우수한 특성을 나타내었다. 4.0 mol% Dy_2O_3 가 첨가된 바리스터는 $V-I$ 파라미터는 매우 양호한 특성을 나타냈지만 밀도가 상당히 낮은 편이어서 안정성이 극히 나쁜 것으로 예상된다.

그림 2는 Dy_2O_3 첨가량에 따른 $E-J$ 특성으로 Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터에 비해 Dy_2O_3 가 첨

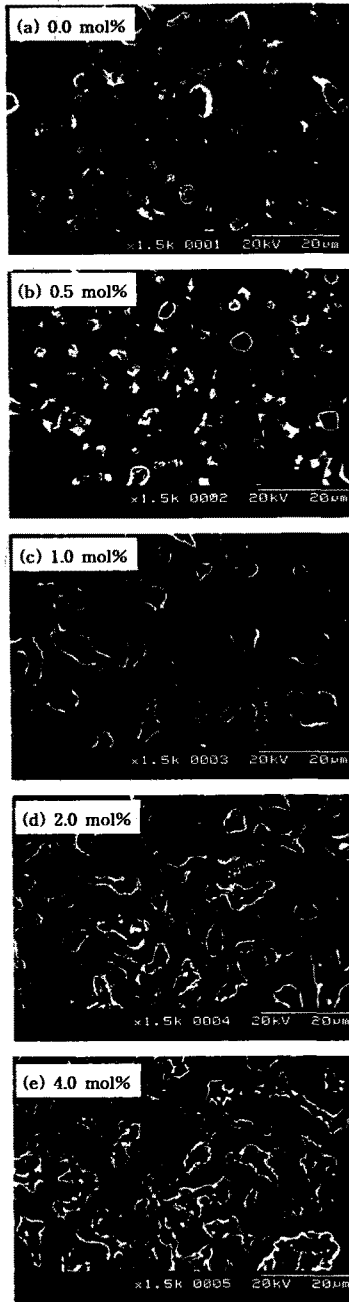


그림 1. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조

Fig. 1. Microstructure of ZPCCD-based varistors with Dy_2O_3 content

표 1. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 $V-I$ 특성 파라미터

Table 1. $V-I$ characteristics parameters of ZPCCD-based varistors with Dy_2O_3 content

Dy_2O_3 content (mol%)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	α	I_t (μA)
0.0	39.44	4.54	87.91
0.5	220.94	67.39	1.18
1.0	355.15	37.50	3.44
2.0	443.77	29.66	4.50
4.0	653.96	70.83	1.38

가된 바리스터가 특성이 양호한 것을 직관적으로 알 수 있다. 이는 Dy_2O_3 가 바리스터 특성을 향상시키는 첨가제임을 알 수 있다.

그림 3은 Dy_2O_3 첨가량에 따른 바리스터의 안정성을 조사하기 위해서 d.c. 스트레스 인가동안 누설전류의 변화 정도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 0.0 mol% Dy_2O_3 가 첨가된 바리스터는 가혹한 5차 스트레스에서도 열폭주가 일어나지 않았지만 이것은 표 1의 $V-I$ 파라미터에서 보듯이 거의 유사 오용성을 나타내는 특성 때문인 것으로 생각된다. 그리고 Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 가혹한 5차 스트레스에서조차 열폭주가 일어나지 않았다. 이는 높은 밀도와 우수한 $V-I$ 특성으로 설명될 수 있다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라 기공의 분포가 증가함으로 인해 1.0, 2.0 mol%가 첨가된 경우는 1차 스트레스에서 열폭주가 일어났으며 4.0 mol%의 경우 밀도는 상당히 낮았지만 비직선 지수와 누설전류가 매우 양호한 특성을 나타냄에 따라 1차 스트레스 후에는 상당히 노화되었고 2차 스트레스에서 열폭주 현상이 일어났다. 이것은 안정성에 밀도가 큰 영향을 미치는 것을 잘 보여주는 결과이다. 특성이 가장 우수한 Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터의 스트레스에 따른 $V-I$ 파라미터의 변화 정도를 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타난 바와 같이 Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 4차 스트레스에서조차 $\% \Delta V_{1\text{mA}}$ 가 -0.96, $\% \Delta \alpha$ 가 -4.96으로 매우 안정된 특성을 나타내었다. 5차 스트레스 후에도 $\% \Delta V_{1\text{mA}}$ 가 -2.25로 바리스터의 안정성이 매우 높음을 알 수 있다. 누설전류의 경우 비록 변화율은 큰 폭으로 증가하였지만 4차 스트레스에서조차 3.12 μA 로 누설전류 또한 양호한 특성을 나타내었다.

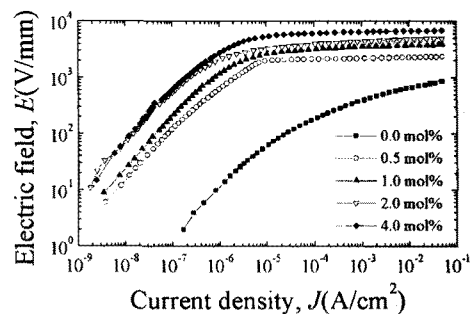


그림 2. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 $E-J$ 특성.

Fig. 2. $E-J$ characteristics of ZPCCD-based varistors with Dy_2O_3 content

표 2. Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 여러 d.c. 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화

Table 2. Variation of V-I characteristic parameters of ZPCCD-based varistors with 0.5 mol% Dy₂O₃ before and after various d.c. stresses

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	Stress conditions	V _{1mA} (V/mm)	%ΔV _{1mA}	α	%Δα	I _t (μA)	%ΔI _t
0.5	Before	220.94	0	67.39	0	1.18	0
	1st	220.78	-0.07	66.65	-1.09	1.06	-10.17
	2nd	220.29	-0.29	66.09	-1.92	2.47	109.32
	3rd	219.66	-0.57	65.66	-2.57	2.06	74.58
	4th	218.83	-0.96	64.05	-4.96	3.12	164.41
	5th	215.97	-2.25	59.31	-11.99	11.98	915.25

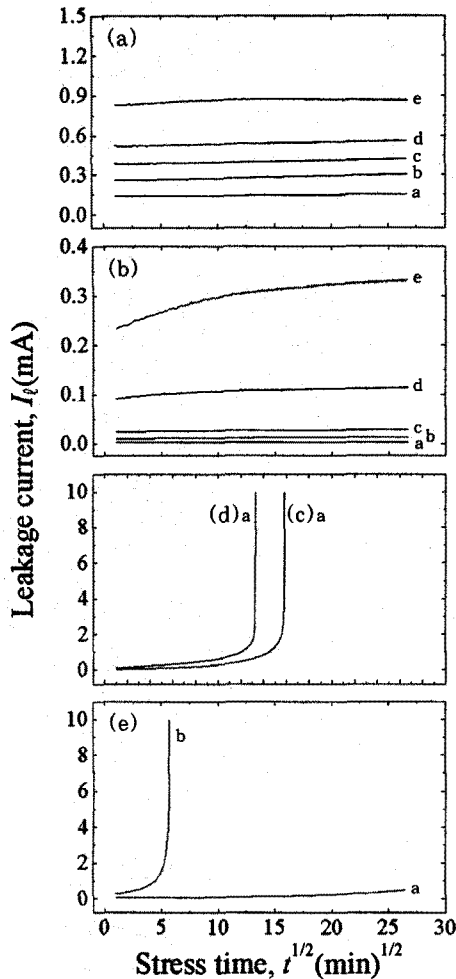


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 여러 d.c. 스트레스동안의 누설전류. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%, (e) 4.0 mol%. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

ig. 3. Leakage current of ZPCCD-based varistors with Dy₂O₃ content during various d.c. stresses. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%, and (e) 4.0 mol%. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

4. 결 론

본 논문에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 바리스터의 d.c. 스트레스에 따른 안정성에 대하여 조사하였다. Dy₂O₃가 첨가된 모든 바리스터에서 양호한 V-I 특성이 나타났으며, 특히 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 바리스터 전압이 220.94 V/mm, 비직선 지수가 67.39, 누설전류는 1.18 μA로 비직선성이 매우 우수할 뿐만 아니라 4차 스트레스에서도 %ΔV_{1mA}가 -0.96, %Δα가 -4.96로서 안정성이 매우 높아 차세대 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 개발에 유용하게 적용될 것으로 크게 기대된다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Matsuoka, "Nonlinear Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736-746, 1971.
- [2] 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.
- [3] 電氣學會, "酸化亜鉛避雷器の特性と評價試験法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [4] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ Based Ceramics," J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [5] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ Based Varistors," J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [6] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, Electrical Properties, Degradation Behavior of Praseodymium-Based Doped with Y₂O₃," J. Mat. Sci., Vol. 35, pp. 3037-3042, 2000.
- [7] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 97-12, pp. 109-111, 1972.