

Dy₂O₃가 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 특성

DC Accelerated Aging Characteristics of Dy₂O₃-Doped ZPCCD-Based Varistors

남춘우*, 박종아, 김명준

(Choon-Woo Nahm*, Jong-Ah Park, and Myung-Jun Kim)

Abstract

The nonlinear properties and their stability of ZPCCD-based varistors, which are composed of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based ceramics, were investigated in the Dy₂O₃ content range of 0.0~2.0 mol%. The incorporation of Dy₂O₃ greatly affected the nonlinear properties and the best nonlinearity was obtained from 0.5 mol% Dy₂O₃, with nonlinear exponent of 66.6 and leakage current of 1.2 μA. Further addition of Dy₂O₃ deteriorated the nonlinear properties. In stability against DC accelerated aging stress state: 0.95 V_{1mA}/150°C/24 h, the 0.5 mol% Dy₂O₃-doped varistor exhibited the highest stability, in which the variation rate of varistor voltage and nonlinear exponent are -1.9% and -10.5%, respectively. The remainder varistors resulted in thermal runaway due to low density of ceramics.

Key Words : ZPCCD-based varistors, Nonlinear properties, DC accelerated aging stress, Stability, Density

1. 서 론

오늘날 전기·전자·정보 시스템의 대부분은 외형적으로 소형화, 경량화되고, 기능적으로는 반도체화로 다기능화 및 고성능화 되었다. 하지만 그에 따른 기기의 절연내력은 필연적으로 저하되고, 저전압 동작에 따른 내쇄지력 또한 저하되었다. 때문에 각종 써지로부터 피보호 설비의 신뢰도를 향상시키기 위한 보호장치의 설치가 요구되고 있다. 써지 대책으로는 소형화, 경량화, 경제성 측면에서 볼 때 기기의 절연내력을 증가시키기보다는 보호장치의 특성이 우수한 소자개발이 더 효과적이다. ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 각종 산화물을 첨가하여 소결한 다결정성 세라믹 저항소자로서 전

압의 변화에 따라 저항이 변하는 비오姆성 특성을 나타낸다[1,2]. 이것은 back-to-back 제너 다이오드와 흡사한 전도특성을 나타내지만 3차원적으로 직·병렬로 연결된 다접합이므로 에너지 흡수능력이 훨씬 뛰어나다. ZnO 바리스터는 보통 회로에 병렬로 연결되어 상규전압 인가시에는 미소 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하지만 과도이상전압이나 써지 인가 동안은 매우 높은 도전성으로 스윗칭되어 높은 전류를 대지로 방전시키고, 다시 정상상태로 스윗칭되는 일종의 써지 스윗칭 소자이다[3]. 이와 같이 ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 에너지 흡수성을 가지고 있기 때문에 각종 써지로부터 전자기기를 보호하는 써지 흡수기 및 전력설비를 보호하는 피뢰기에 광범위하게 응용되고 있다[1-3].

최근에는 높은 비직선성과 안정성을 갖는 고품질 바리스터를 개발하기 위해서 기존의 비스무스(Bi)계 대신 프라세오디뮴(Pr)계 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[4-17]. 실제론에

* : 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 가야동 산24번지,
Fax : 051-890-1664,
Corresponding Author: cwnahm@dongeui.ac.kr)
2003년 6월 16일 접수, 2003년 7월 8일 1차 심사완료,
2003년 8월 8일 최종 심사완료

바리스터를 활용하기 위해서는 바리스터의 비직선성이 우수하여야 하며, 각종 스트레스에 대한 저항력이 높아야만 한다. 이 두 가지 중요한 요소를 충족시키기 위해서는 첨가제 및 소결조건 등에 대한 다양한 실험이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 바리스터에서 Dy₂O₃ 첨가가 비직선성 및 DC 가속열화 특성에 미치는 영향을 조사하여 응용가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

(98.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Dy₂O₃ (x=0.0~2.0) 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차 범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 채분제한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4℃/min의 승·하강율로 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑 및 경면가공하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음 600℃에서 10분간 열처리하여 오음성 접착이 되게 하였다.

전압-전류(V-I) 특성은 high voltage source measure unit(Keithely 237)를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(I_l)는 0.80 V_{1mA}에서 전류로 측정되었으며, 비직선지수(α)는 α = 1/log(V_{10mA}/V_{1mA})의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 V_{1mA}와 V_{10mA}는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다. 마이크로 바리스터 전압(V_{gb})은 V_{gb}=(V_{1mA} · d) /D의 관계식으로부터 구하였고, 이때 d와 D는 평균 결정립 크기와 직경이다.

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가전 V-I 특성을 측정한 시편에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스(1차, 2차, 3차, 4차)를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차: 0.85V_{1mA}/115℃/24h, 2차: 0.90V_{1mA}/120℃/24h
3차: 0.95V_{1mA}/125℃/24h, 4차: 0.95V_{1mA}/150℃/24h.
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 누설전류의 변화인 열화율 계수(K_T)는 I_l = I_{l0} + K_T t^{1/2}와 같은 식으로 구하였다[18]. 여기서 I_l은 시간 t에서 누설전류, I_{l0}는 t = 0에서 I_l이다.

전기적 측정이 완료된 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 경면가공한 다음, 1100℃에서 30분간 열적 에칭한 후, SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식, d = 1.56C_{eff}/MN_{eff}(C_{eff}는 테스트 길이의 유효 길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입체와 테스트 길이와의 유효교차수)로 결정되었다[19]. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, ρ = Wρ_o / (W-W_o) (ρ_o는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_o는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 기공의 분포가 증가하였고, 반대로 밀도(ρ)는 5.53~4.43 g/cm³로 감소하였다. 결정립의 크기는 Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 18.6~4.7 μm로 감소하는 경향을 보였으며, 따라서 Dy₂O₃는 ZnO 결정립 성장을 억제시키고, 치밀성을 저하시키는 첨가제라는 사실을 알 수 있다.

그림 2는 ZPCCD계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 E-J 특성을 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 곡선은 knee 부분이 완만한 라운드 형태를 나타내지만 Dy₂O₃가 첨가되면 knee 부위가 뚜렷하게 각형으로 나타났다. 이것은 비직선 지수가 현저하게 증가하였음을 나타낸다. 특히 0.5 mol%가 첨가된 Dy₂O₃에서 knee 부위의 꺾임 정도가 가장 뚜렷한 각형을 보임으로써 최고의 비직선성을 나타낼 것으로 판단된다. 상세한 V-I 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다. 바리스터 전압

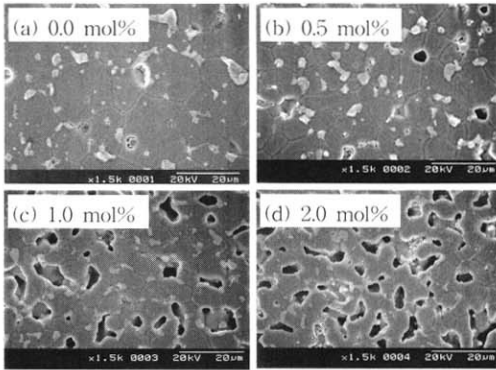


그림 1. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCD-based varistors with various Dy₂O₃ contents.

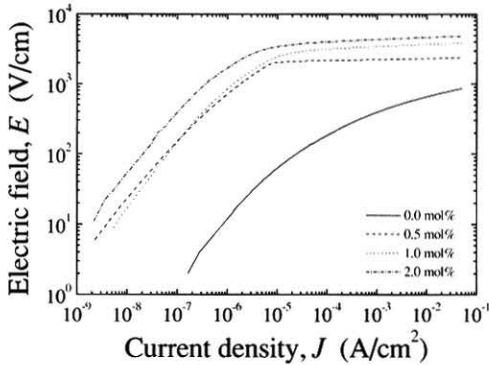


그림 2. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 2. E-J characteristics of ZPCCD-based varistors with various Dy₂O₃ contents.

(V_{1mA})은 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 39.4~436.6 V/mm의 범위로 증가하였다. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 결정립의 감소에 따른 결과이다. 마이크로 바리스터 전압(V_{gb})은 Dy₂O₃ 첨가시 일반적으로 알려진 2~3 V 범위 내에 있는 것을 확인할 수 있다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터의 경우에는 비직선 지수(α)가 4.5로 낮았으며, 누설전류(I_r)는 87.9 μ A로 상당히 높게 나타났다. 이에 반해서 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 비직선 지수가 큰 폭으로 증가하였으며, 누설전류는 큰 폭으로 낮아졌

다. 특히 0.5 mol%가 첨가된 바리스터에서 비직선 지수가 66.6, 누설전류가 1.2 μ A로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이 바리스터는 기 보고된 ZPCCE, ZPCCY계 바리스터보다 높은 비직선성을 나타내었다[8,9].

표 1. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조 및 V-I 특성 파라미터.

Table 1. The microstructural and V-I characteristic parameters of ZPCCD-based varistors with various Dy₂O₃ contents.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	d (μ m)	ρ (g/cm ³)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_r (μ A)
0.0	18.6	5.53	39.4	0.7	4.5	87.9
0.5	11.5	5.43	223.8	2.6	66.6	1.2
1.0	6.8	4.64	345.4	2.4	34.2	3.7
2.0	4.7	4.43	436.6	2.0	37.0	2.4

그림 3은 첨가량에 따른 안정성을 조사하기 위해 DC 가속열화 스트레스 동안 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 바리스터의 실용 가능성 측면에서 볼 때 V-I 특성 못지 않게 중요한 것이 가속열화 특성이다. Dy₂O₃가 1.0, 2.0 mol% 첨가된 바리스터에서 비교적 빠른 시간에 열폭주 현상이 일어났다. 이는 ZnO의 이론밀도(5.78 g/cm³)보다 현저하게 낮은 저밀도에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 표 1에 나타난 바와 같이 1.0, 2.0 mol% 첨가된 바리스터는 누설전류가 높지 않았음에도 불구하고 열폭주 현상이 일어난 것은 전술한 바와 같이 저밀도에 따른 유효 입계수의 감소로 전류가 한정된 전도경로로 집중되었기 때문이다. 이와는 달리 0.5 mol% Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 누설전류가 낮고, 밀도가 이론밀도의 94%로서 비교적 높기 때문에 4차 스트레스까지도 안정된 가속열화 특성을 나타내었다. 결과적으로 가속열화 특성은 누설전류보다는 밀도에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

표 2는 안정성이 가장 우수한 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 열화율 계수(K_T)를 나타낸 것이다. 3차 스트레스까지는 열화율 계수가 0.39→0.21→1.66 μ A·h^{-1/2}로 변화됨으로서 그 변화 폭이 점점 작아져서 안정상태로 진행되는 것으로 나타났

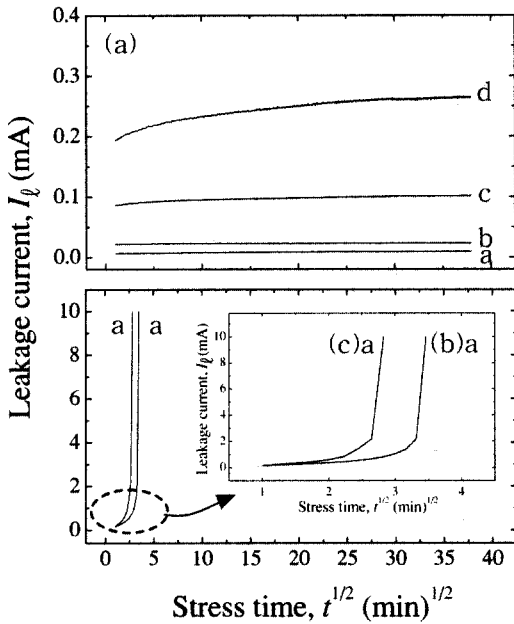


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 동안의 누설전류; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차.

Fig. 3. The leakage current of ZPCCD-based varistors with various Dy₂O₃ contents during DC accelerated aging stress; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

표 2. Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 열화율계수.

Table 2. Aging rate coefficient of ZPCCD-based varistor with 0.5 mol% Dy₂O₃ with DC accelerated aging stress.

$K_T (\mu A \cdot h^{1/2})$			
Stress condition			
1st	2nd	3rd	4th
0.39	0.21	1.66	7.82

으며, 4차 스트레스 후에는 7.82 $\mu A \cdot h^{1/2}$ 로 상대적으로 큰 폭으로 증가한 것을 볼 수 있다.

그림 4는 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 E-J 특성을 나타낸 것이다. 예비항복영역 즉 누설전류 영역에서 스트레스에 따른 특성곡선들 간의 변화폭은 안정성과 관련이 있으며, 바리스터들의 안정성에 대한 상대적 평가척도가 된다. 스트레스가 진행함에 따라 그림에서 알 수 있듯이 누설전류가 증가하여 곡선이 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 3차 스트레스까지는 그 변화폭이 상대적으로 작았으나 4차스트레스에서는 상대적으로 곡선의 변화폭이 커 스트레스가 점차적으로 가속해짐에 따라 열화가 진행되고 있음을 알 수 있다.

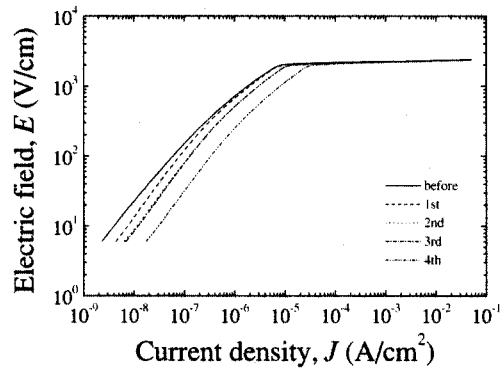


그림 4. Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 E-J 특성.

Fig. 4. E-J characteristics of ZPCCD-based varistor with 0.5 mol% Dy₂O₃ before and after DC accelerated aging stress.

그림 5는 Dy₂O₃가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 V-I 특성 파라미터 변화를 나타낸 것이다. V-I 특성 파라미터 중에서 스트레스에 따른 바리스터 전압 변화율(% ΔV_{1mA})은 안정성에 가장 중요한 평가척도로 사용된다. 일반적으로 상용의 바리스터의 경우 0.85 $V_{1mA}/85^\circ C/1000$ h 조건에서 % $\Delta V_{1mA} \leq 10\%$ 로 규정하고 있다. 따라서 바리스터 전압의 변화율이 비교적 작은 것이 안정성이 좋은 바리스터라 할 수 있다. 스트레스가 진행됨에 따라 바리스터 전압(V_{1mA})은 2% 이내에서 감소하는 것으로 나타났다. 비직선 지수(α) 및 누설전류(I_l)는 스트레스에 따라 바리스터 전압보다 크게 변화했으며, 4

차에서 현저하였고, 특히 누설전류가 크게 변한 것으로 나타났다. 그러나 4차 스트레스 후에도 비직선 지수가 59.6, 누설전류가 4.5 μA 로서 안정성이 비교적 양호한 것으로 나타났다. 표 3에 상세한 V - I 특성 변화율을 나타내었다.

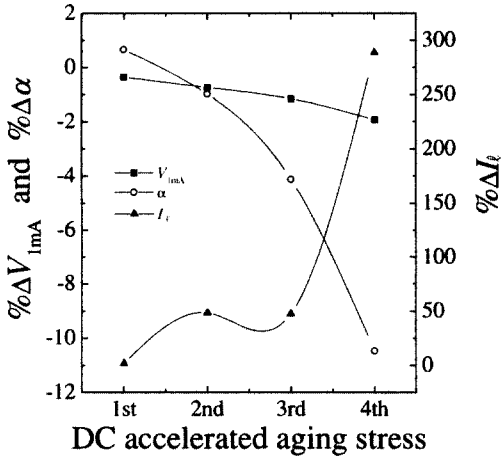


그림 5. Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 V - I 특성 파라미터 변화.

Fig. 5. The variation rate of V - I characteristic parameters of ZPCCD-based varistor with 0.5 mol% Dy_2O_3 before and after DC accelerated aging stress.

표 3. Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 V - I 특성파라미터 변화.

Table 3. The variation of V - I characteristics of ZPCCD-based varistor with 0.5 mol% Dy_2O_3 before and after DC accelerated aging stress.

Stress condition	V_{1mA}	% ΔV_{1mA}	α	% $\Delta \alpha$	I_r	% ΔI_r
	(V/mm)				(μA)	
before	223.8	0	66.6	0	1.2	0
1st	223.0	-0.4	67.1	0.7	1.2	1.7
2nd	222.1	-0.7	66.0	-1.0	1.7	48.3
3rd	221.2	-1.2	63.9	-4.1	1.7	47.4
4th	219.5	-1.9	59.6	-10.5	4.5	288.8

4. 결론

본 연구에서는 $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (ZPCCD)계 세라믹스로 구성되는 ZPCCD계 ZnO 바리스터에서 1350°C 에서 1시간 소결시 Dy_2O_3 첨가가 DC 가속열화 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. Dy_2O_3 첨가는 바리스터의 비직선성을 크게 개선시키는 첨가제였으며, 0.5 mol% 첨가시 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이 바리스터의 비직선 지수는 66.6, 누설전류는 1.2 μA 로 높은 비직선성을 나타내었다. Dy_2O_3 첨가량이 이 이상 증가하면 비직선성이 크게 저하되는 것으로 나타났다.

Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 낮은 누설전류와 높은 밀도 때문에 소정의 DC 가속열화 스트레스($0.95 V_{1mA}/150^\circ\text{C}/24 \text{ h}$) 후, 바리스터 전압 변화율이 2% 이내였으며, 비직선 지수는 59.6, 누설전류는 4.5 μA 로서 비교적 높은 안정성을 유지하는 것으로 나타났다. 그러나 Dy_2O_3 가 더 많이 첨가된 바리스터는 누설전류보다는 현저하게 낮아지는 밀도 때문에 쉽게 열폭주가 일어남으로서 DC 가속열화 특성이 매우 나빠지는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

참고 문헌

- [1] 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導體セラ믹스とその應用", 學獻社, p. 149, 1990.
- [2] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法", 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] D. R. Clarke, "Varistors ceramics", J. Amer. ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.
- [4] S.-Y. Chun, K. Shizoaki, and N. Mizutani, "Formation of varistor characteristics by the grain-boundary penetration of ZnO-PrO_x liquid into ZnO ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 11, p. 3065, 1999.
- [5] N. Ohashi, S. Mitarai, and O. Fukunaga,

- "Magnatization and electric properties of Pr-doped ZnO", J. Electroceram., Vol. 4, No. S1, p. 61, 1999.
- [6] S.-Y. Chun and N. Mizutani, "Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects", Mater. Sci., and Engin., Vol. B79, No. 1, p. 1, 2001.
- [7] H. H. Hng and K. M. Knowles, "Microstructure and current-voltage characteristics of praseodymium-doped zinc oxide varistors containing MnO_2 , Sb_2O_3 and Co_3O_4 ", J. Mater. Sci., Vol. 37, No. 6, p. 1143, 2002.
- [8] 남춘우, 윤환수, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [9] 남춘우, 김향숙, "ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 전기적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11호, p. 946, 2002.
- [10] 남춘우, 김향숙 "Sm₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 ZNR 특성," 전기전자재료 학회논문지, 16권, 1호, p. 39, 2003.
- [11] C.-W. Nahm, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃-based ceramic varistors with high stability of nonlinear properties", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 21, No. 3, p. 201, 2002.
- [12] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of Pr₆O₁₁/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors", Mater. Lett., Vol. 56, No. 4, p. 379, 2002.
- [13] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of sintering temperature on electrical properties and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors", J. Mater. Sci.: Mater. Electron., Vol. 13, No. 2, p. 111, 2002.
- [14] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of cooling rate on stability of nonlinear properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics", Mater. Lett., Vol. 57, No. 9-10, p. 1544, 2003.
- [15] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Highly stable electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Y₂O₃-based varistor cermics", Mater. Lett., Vol 57, No. 7, p. 1322, 2003.
- [16] C.-W. Nahm, "Microstructure and electrical properties of Y₂O₃ doped ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor", Mater. Lett., Vol. 57, No. 7, p. 1317, 2003.
- [17] C.-W. Nahm, "Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on electrical properties of zinc oxide varistor ceramics", Mater. Chem. and Phys., Vol. 80, No. 3, p. 746, 2003.
- [18] J. Fan and R. Freer, "The role played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 77, p. 4795, 1995.
- [19] 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.