

Y₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 d.c. 스트레스에 따른 안정성

Stability of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors Doped with Y₂O₃ under d.c. Stresses

윤한수*, 류정선, 남춘우
Han-Soo Yoon*, Jung-Sun Ryu, Choon-Woo Nahm

Abstract

The stability of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors doped with Y₂O₃ was investigated under various d.c. stresses. The varistors were sintered at 1350°C for 1h in the addition range of 0.0 to 4.0 mol% Y₂O₃. The varistors doped with Y₂O₃ exhibited much higher nonlinearity than that without Y₂O₃. In particular, the varistors containing 0.5 mol% Y₂O₃ showed very excellent V-I characteristics, which the nonlinear exponent was 51.19 and the leakage current was 1.32 μA. And these varistors also showed an excellent stability, which the variation rate of the varistor voltage and the nonlinear exponent were -0.80% and -2.17%, respectively, under 4th d.c. stress, such as (0.80 V_{1mA}/90°C/12h)+(0.85 V_{1mA}/115°C/12h)+(0.90 V_{1mA}/120°C/12h)+(0.95 V_{1mA}/125°C/12h).

Consequently, since Pr₆O₁₁-based ZnO varistors doped with 0.5 mol% Y₂O₃ have an excellent stability as well as good nonlinearity, it is expected to be usefully used to develop the superior varistors in future.

Keywords(중요용어) : Pr₆O₁₁-based ZnO varistors (Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터), Y₂O₃ (이트리아 산화물), d.c. stress (d.c. 스트레스), Nonlinear exponent (비직선 지수), Stability (안정성)

1. 서론

ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 고에너지 흡수성을 갖는 세라믹 반도체 저항소자이다^[1]. 이러한 특성으로 인해 각종 전자기기는 물론 전력설비를 과도 이상전압으로부터 보호하기 위해 널리 응용되고 있다^[2]. ZnO 바리스터의 본질적인 특성은 활성적인 입계에서 나타나며, 이러한 활성적인 입계를 형성시키는 첨가물로는 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁, BaO 등이 있으며, 상용되는 대부분의 바리스터를 차지하고 있는 Bi₂O₃계

ZnO 바리스터는 개발 당시부터 지금에 이르기까지 다양한 연구로 그 특성이 우수하긴하나 Bi₂O₃ 자체의 높은 반응성과 휘발성으로 인해 몇가지 문제점을 안고 있다. 최근의 ZnO 바리스터에 대한 연구 동향을 살펴보면 바리스터의 특성을 보다 향상시키기 위해 Pr₆O₁₁을 바리스터 형성산화물로 사용한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 그 특성 또한 우수하다고 보고되고 있다^[3-5].

따라서 본 논문에서는 기존의 알려진 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO의 3성분계에 Bi₂O₃계에서 안정성을 향상시키는 것으로 알려진 Cr₂O₃를 첨가한 4성분계 ZnO 바리스터에 Y₂O₃ 첨가량을 변화시켜 d.c. 스트레스에 따른 안정성을 조사하였다.

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 가야동 동의대학교,
Fax: 051-890-1664
E-mail : cwnahm@hyomin.donggeui.ac.kr)

2. 실험방법

(98.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Y₂O₃ (x = 0.0-4.0)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 후 24 시간동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하고 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승·하강율을 4℃/min으로 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다.

V-I 특성은 실온 (298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압 V_{1mA}는 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류 I_t은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 α는 α=(log J₂-log J₁)/(log E₂-log E₁)의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E₁, E₂는 J₁=1 mA/cm², J₂=10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

스트레스 인가전의 V-I 특성을 측정한 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℃/12h
- 2차 스트레스- 0.85 V_{1mA}/115℃/12h
- 3차 스트레스- 0.90 V_{1mA}/120℃/12h
- 4차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/125℃/12h
- 5차 스트레스- 0.95 V_{1mA}/150℃/12h

각각의 스트레스는 개별적인 것이 아니라 1차 d.c. 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4, 5차의 중첩된 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조 사진으로 그림에서 알 수 있듯이 Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 18.61~3.19 μm의 범위로 감소하였다. 이러한 결과는 Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입계와 입계교차점에 Pr-과 Y-과다상으로 보이는 벌크 입간상의 증가로 인한 피닝 효과 때문인 것으로 사료된다. 기공의 분포 또한 증가하는 경향을 나타내었으며, 밀도는 5.53~3.74 g/cm³의 범위로 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 2는 Y₂O₃ 첨가량에 따른 E-J 특성 곡선으로 그림 1에서도 알 수 있듯이 바리스터 전압은 각각 39.44, 194.54, 202.08, 529.96, 748.10 V/mm으로 증가하였으며, 비직선 지수는 각각 4.54, 51.19, 30.00, 41.95, 49.45로 나타났

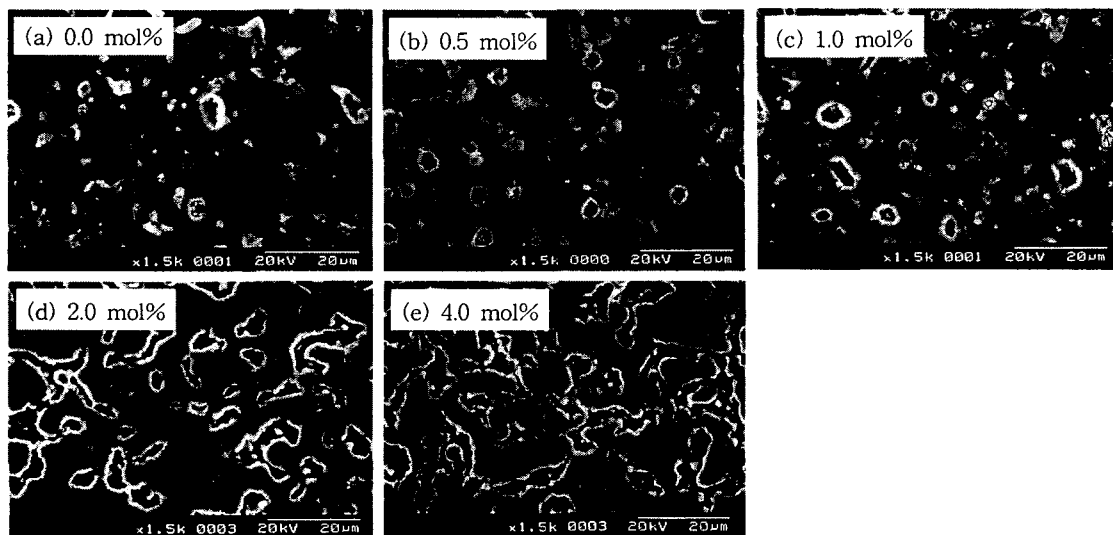


그림 1. Y₂O₃ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 사진.

Fig. 1. Micrographs of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors ceramics with Y₂O₃ content.

고, 누설전류는 각각 87.91, 1.32, 3.89, 2.38, 0.52 μA 로 4.0 mol%에서 가장 낮았지만 비직선 지수와 누설전류는 상호 연관성을 나타내었다. $V-I$ 특성 파라미터에서도 알 수 있듯이, Y_2O_3 의 첨가로 인해 비직선 지수와 누설전류가 크게 향상되었음을 그림 2로부터 직관적으로 알 수 있다.

특히 Y_2O_3 가 0.5mol% 첨가된 바리스터는 밀도도 높을 뿐만 아니라 비직선 지수와 누설전류가 각각 51.19, 1.32 μA 로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

한편 특성이 좋지 못한 Y_2O_3 가 첨가되지 않은 소자를 제외한 모든 바리스터의 안정성을 조사하기 위해 d.c. 스트레스를 인가하고 그 동안의 누설전류를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 Y_2O_3 가 0.5 mol%와 1.0 mol% 첨가된 바리스터는 이론밀도의 90%에 달하는 치밀성으로 인해 5차 스트레스 까지도 열폭주 (thermal runaway) 현상이 일어나지 않았다. 그러나 2.0 mol%와 4.0 mol% Y_2O_3 가 첨가된 바리스터는 높은 비직선성과 낮은 누설전류에도 불구하고 낮은 밀도로 인해 모두 2차 스트레스에서 열폭주 현상이 일어났다. 이러한 결과는 바리스터의 안정성을 향상시키기 위해서는 바리스터의 전기적 특성 외에도 기공의 분포가 적은, 즉 밀도를 향상시키는 연구 또한 병행되어야 할 것으로 본다.

또한 그림 3에서 Y_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 바리스터는 비록 5차 스트레스까지 열폭주 현상이 일어나지 않았지만 1차 스트레스와 5차 스트레스의 누설전류 폭이 0.5 mol%가 첨가된 바리스터에 비해 월등히

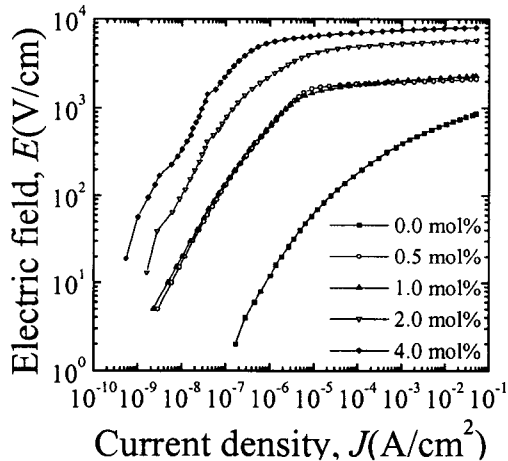


그림 2. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 $E-J$ 특성.

Fig. 2. $E-J$ characteristic of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors with Y_2O_3 content.

큰 것을 알 수 있다. 이것을 표 1에 나타난 스트레스 전·후의 $V-I$ 특성 파라미터와 비교해 보면, 비

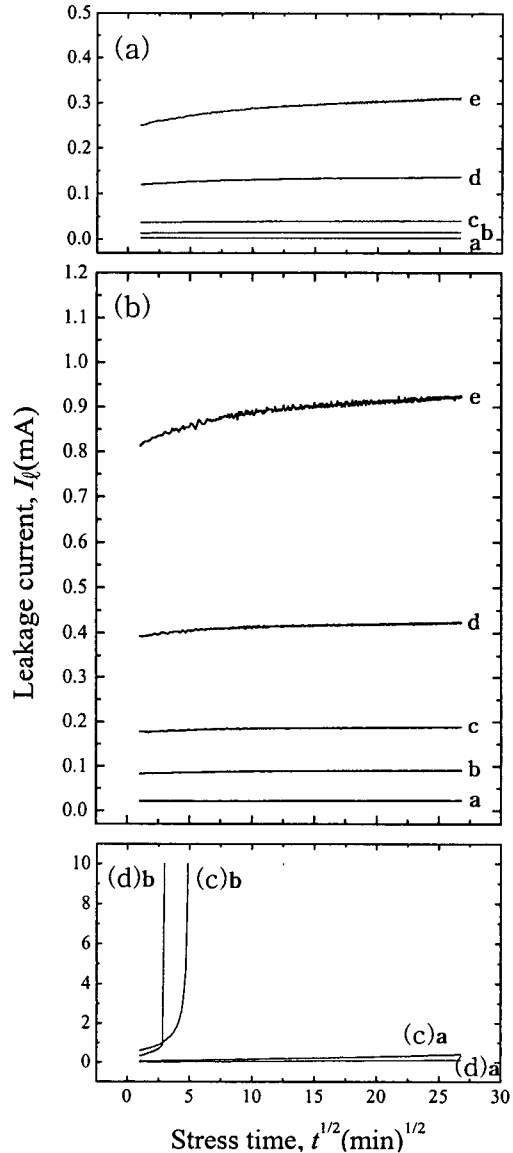


그림 3. Y_2O_3 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 여러 d.c. 스트레스동안의 누설전류. (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol% (c) 2.0 mol%, (d) 4.0 mol%. a: 1차, b: 2차, c: 3차, d: 4차, e: 5차.

Fig. 3. Leakage current of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors with Y_2O_3 content during various d.c. stresses. (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, and (d) 4.0 mol%. a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, d: 4th, and e: 5th.

표 1. Y_2O_3 가 0.5 mol%와 1.0 mol% 첨가된 바리스터의 여러 d.c. 스트레스전·후의 $V-I$ 특성 파라미터
Table 1. $V-I$ characteristic parameters of varistors with 0.5 mol% and 1.0 mol% Y_2O_3 content before and after various d.c. stresses

Sintering condition (°C) (h)	Y_2O_3 content (mol%)	Stress condition	V_{1mA} (V/mm)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_t (μA)	$\% \Delta I_t$
1350	0.5	Before	194.54	0	51.19	0	1.32	0
		1st	194.45	-0.05	51.17	-0.04	1.16	-12.12
		2nd	194.01	-0.27	51.11	-0.16	2.64	100.00
		3rd	193.59	-0.49	50.84	-0.68	2.62	98.48
		4th	192.99	-0.80	50.08	-2.17	3.36	154.55
		5th	191.73	-1.44	48.71	-4.85	7.86	495.45
	1.0	Before	202.08	0	30.00	0	3.89	0
		1st	201.87	-0.10	29.74	-0.87	3.83	-1.54
		2nd	201.19	-0.44	29.38	-2.07	4.68	20.31
		3rd	200.70	-0.68	29.28	-2.40	5.21	33.93
		4th	200.06	-1.00	29.05	-3.17	5.51	41.65
		5th	198.85	-1.60	28.99	-3.37	8.37	115.17

특 5차 스트레스 후의 비직선 지수와 누설전류의 변화율이 Y_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터에 비해 1.0 mol% 첨가된 바리스터가 다소 우수한 것으로 보이나 실제의 바리스터 응용에 있어서 ZnO 바리스터는 피보호 소자나 회로에 병렬로 접속되어 있어서 항상 전압 스트레스를 받게 된다. 이와 같이 오랜시간에 걸쳐 전압 스트레스를 받게 된다면 Y_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 바리스터는 큰 누설전류로 인해 먼저 열폭주 현상이 일어날 것으로 판단된다. 또한 표 1에서 알 수 있듯이 Y_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 스트레스 전·후의 바리스터 전압의 변화율에서 보다 나은 특성을 나타내었으며, 비직선 지수와 누설전류의 변화율이 비록 높다 하더라도 5차 스트레스 후에도 각각 48.71, 7.86 μA 로 Y_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 바리스터에 비해 훨씬 우수한 바리스터 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 논문에서는 Y_2O_3 가 첨가된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 d.c. 스트레스에 따른 안정성을 조사하였다. 특히 Y_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 ZnO 바리스터는 비직선 지수와 누설전류가 각각 51.19, 1.32 μA 로 가장 우수한 바리스터 특성을 나타내었으며 5차 스트레스에서도 열폭주 현상이 일어나지 않았다. 또한 가혹한 4차 스트레스 후에도 바리스터 전압과 비직선 지수의 변화율이 각각 -0.80%, -2.17%로 매우 우수한 안정성을 나타내었다. Y_2O_3 는 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바

리스터의 전기적 특성 및 안정성을 향상시키는 첨가물이었으며 향후 지속적인 연구가 이루어진다면 응용가능성이 충분할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음. (과제번호 : 99-016)

참고 문헌

- [1]. 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.
- [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]. 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, pp. 3037-3042, 2000.
- [4]. C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoo, “Microstructure and Varistor Properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Nd_2O_3 Based Ceramics,” J. Mater. 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- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.