

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 바리스터의 써지전류 특성

김 명 준, 유 대 훈, 박 종 아, 남 춘 우
동의대학교 전기공학과

Surge Current Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based Varistors

Myung-Jun Kim, Dea-Hoon Yoo, Jong-Ah Park, Choon-Woo Nahm
Department of Electrical Engineering, Dong-Eui University

Abstract The surge current characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistors were investigated with various Dy₂O₃ contents. The sintered density decreased in the range of 5.2~4.6 g/cm³ with increasing Dy₂O₃ content. The incorporation of Dy₂O₃ markedly enhanced the nonlinear properties of varistors above 10 times in nonlinear exponent, compared with the varistor without Dy₂O₃. The varistor ceramics doped with 0.5 mol% Dy₂O₃ exhibited the highest electrical stability. However, the remainder varistors resulted in thermal runaway due to low density of varistor ceramics. The clamping voltage ratio exhibited a minimum value of 2.03 in 1.0 mol% Dy₂O₃ at surge current of 100 A (8/20 µs).

1. 서 론

오늘날 사용되고 있는 전자기기 및 정보통신기기는 소형, 경량, 다기능화를 추구하기 때문에 전자 부품 및 IC 칩 등을 사용하여 저전압 동작 및 고밀도 실장화가 이루어지고 있다. 이는 필연적으로 절연내력이 낮아지게 되어 종래와 동일한 뇌써지, 개폐써지에 대해서도 전자기기 및 정보통신기기의 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번히 발생하고 있다. 또한 낙뢰로 인한 전력설비의 피해에 따른 경제적인 피해가 과거와는 비교할 수 없을 만큼 크다는 것에 그 핵심성이 있다. 따라서 써지 업서버 및 어레스터의 핵심 소자인 ZnO 바리스터의 써지에 대한 특성 향상이 무엇보다도 중요하게 대두되고 있다^[1,2]. 그러나 써지특성에 대한 연구는 상용 Bi₂O₃계 바리스터에 대해 한정되어 있고, Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대해서는 전무하다고 해도 과언이 아니다. 따라서 고품질 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 개발하기 위해서는 써지특성에 관한 다양한 실험이 이루어져야 할 것이다. 본 논문에서는 Dy₂O₃가 첨가된 5성분계 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 제작하여 전기적 특성, DC 가속열화 특성, 써지전류 특성을 비교하여 가장 이상적인 Dy₂O₃ 첨가량을 조사하였다.

2. 본 론**2.1 실험 방법**

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Dy₂O₃ 시료들을 조성식에 따라 10 µg의 오차범위까지 정확히 청량하였다. 청량된 시료를 24시간동안 불밀 한 후 750°C에서 2시간 하소시켰다. 하소된 시료를 800 kg/cm² 압력 하에서 성형하여 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편에 Ag 전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하였다. 전압-전류(V-I) 특성은 Keithley 237를 사용하여 측정하였으며, 바리스터 전압(V_{1mA})는 전류가 1.0 mA

일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA} 에서의 전류로, 비직선 지수(a)는 식 $a = 1/(\log V_2 - \log V_1)$ 으로 계산하였다. 여기서 V_1 과 V_2 는 0.1 mA와 1.0 mA에 대응되는 전압이다. DC 가속열화 시험은 다음과 같은 각각의 DC 스트레스를 인가할 때의 전류를 측정하였다.

1차 스트레스- 0.85 $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/24\text{h}$

2차 스트레스- 0.90 $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/24\text{h}$

3차 스트레스- 0.95 $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/24\text{h}$

4차 스트레스- 0.95 $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/24\text{h}$

써지에 대한 세한전압(V_c)특성은 써지발생장치(태양에너지너링)를 이용하여 측정하였는데, 5~100 A 써지전류(I_p)를 8/20 µs 파형으로 인가하였을 때 소자에 걸리는 전압으로 결정하였다. SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하여 선형교차기법에 의한 평균 결정립 크기(d)가 결정되었으며, 밀도(p)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 ZPCCD계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 사진이다. 미세구조 사진을 살펴보면 Dy₂O₃ 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터에서는 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터와 기공수가 거의 비슷하였으나, 그 이상 첨가된 바리스터에서는 첨가량이 증가함에 따라 기공수가 증가하고 있음을 직관적으로 알

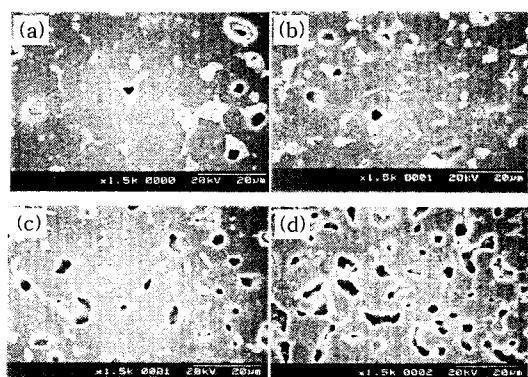


그림 1. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 미세구조 특성: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

Fig. 1. Microstructure of ZPCCD based varistors with various Dy₂O₃ contents: (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

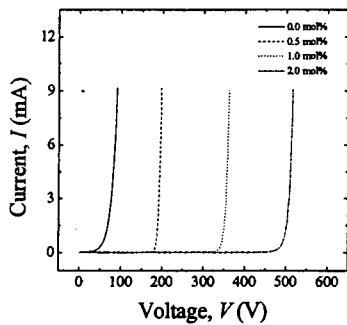


그림 2. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 V - I 특성.

Fig. 2. V - I characteristic of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents.

수 있다. 이는 밀도가 $4.6\sim 5.5 \text{ g/cm}^3$ 범위에서 첨가량이 증가함에 따라 유지하다 급격히 감소하는 경향을 보이는 가장 큰 원인이다. 평균 결정립 크기는 Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 $4.6\sim 18.2 \mu\text{m}$ 범위에서 감소하였다.

그림 2는 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 V - I 특성 곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선에서는 곡선의 꺾임 부위의 위치와 형태에 따라 바리스터 전압 및 비직선 지수의 높고 낮음을 예상 할 수 있다. Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압은 $48\sim 458 \text{ V}$ 범위로 증가하였다. 이것은 앞에서 살펴본 평균 결정립 크기 감소에 따른 유효 입자수의 증가에 영향을 받은 것으로 판단된다. 비직선 지수는 곡선의 꺾임 부위가 Dy_2O_3 를 첨가함으로서 날카로운 각형을 보이므로 증가할 것으로 예상할 수 있으며, 실질적으로 3.5에서 32.2~51.6 범위로 크게 증가하였다. 또한 Dy_2O_3 의 첨가는 바리스터 세라믹스의 누설전류를 0.3 mA 에서 $0.6\sim 8.6 \mu\text{A}$ 범위로 현저히 감소시켰다. Dy_2O_3 첨가량에 따른 자세한 미세구조 및 V - I 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

그림 3은 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 동안의 누설전류 변화를 나타낸 것이다. Dy_2O_3 가 1.0 mol%와 2.0 mol% 첨가된 바리스터 세라믹스는 1차 스트레스를 견디지 못하고 단시간에 열폭주 현상이 발생하였다. 이것은 Dy_2O_3 의 첨가에 의한 기공의 증가로 치밀성이 저하되어 전도경로가 한정된 곳으로 집중되었기 때문인 것으로 판단된다. 반면 Dy_2O_3 가 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 4차 스트레스까지 열폭주 현상이 나타나지 않았으므로 안정성이 가장 뛰어난 것으로 나타났다.

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

Table 1. Microstructure and V - I characteristic parameters of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents.

Dy_2O_3 content (mol%)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	V_{1mA} (V)	a (μA)	I_L
0.0	18.2	5.5	48	3.5	0.3 mA
0.5	14.5	5.5	187	46.7	0.6
1.0	8.4	5.2	321	51.6	2.3
2.0	4.6	4.6	458	32.2	8.6

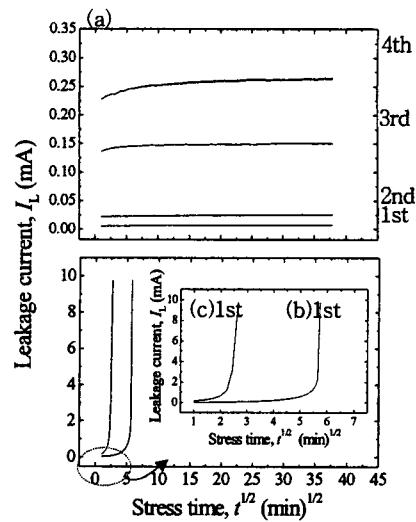


그림 3. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 스트레스동안 누설전류; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%.

Fig. 3. Leakage current of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents during DC accelerated aging stress; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, and (c) 2.0 mol%.

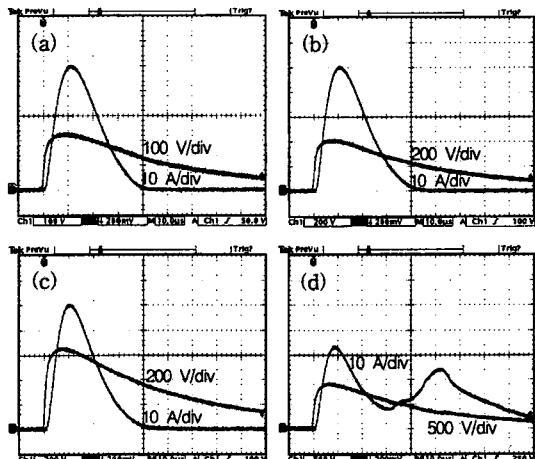


그림 4. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 제한전압 특성; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

Fig. 4. Clamping voltage characteristic of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

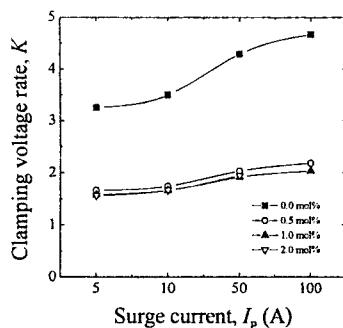


그림 5. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 제한전압비 특성.

Fig. 5. Clamping voltage ratio characteristic of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents.

그림 4는 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터에 8/20 μs 파형을 가진 100 A의 썬지전류를 인가하였을 때의 제한전압 파형을 관찰한 것이다. Dy_2O_3 를 0.0, 0.5, 1.0 mol% 첨가함에 따라 제한전압이 224, 408, 659 V로 증가하였으며, Dy_2O_3 첨가량이 2.0 mol%인 바리스터의 경우는 썬지전류 100 A를 인가하는 순간에 파괴되어 정확한 제한전압을 얻을 수 없었다. 제한전압은 외부로부터 이상전압이 시스템에 침입시 바리스터에 의해서 제한되는 전압으로 그 값만으로 바리스터의 썬지전류 특성을 파악할 수 없으며, 제한전압비 ($K=V_c/V_{\text{mA}}$)를 구함으로서 정확한 특성을 파악이 가능하다. 이상적인 바리스터의 경우 제한전압비가 1이며, 상용 바리스터의 경우 제한전압비가 이에 가까울수록 썬지전류 특성이 우수하다 할 수 있다. 위 실험에서는 제한전압비가 Dy_2O_3 를 0.0, 0.5, 1.0 mol% 첨가함에 따라 각각 4.67, 2.18, 2.03으로 1.0 mol% 첨가시 가장 우수한 썬지전류 특성을 나타내고 있다.

그림 5는 각각의 첨가량에서 썬지전류를 5~100 A 범위로 변화함에 따른 ZPCCD계 바리스터의 제한전압비 특성을 나타내었다. 썬지전류가 증가함에 따라 모든 조성에서 제한전압비는 증가하였으며, Dy_2O_3 가 첨가되지 않은 바리스터를 제외한 모든 조성에서 정격썬지전류 10 A에서 제한전압비가 2이하로 양호한 썬지전류 특성을 나타내었다. 특히 주목해야 할 부분은 Dy_2O_3 가 2.0 mol% 첨가된 경우로서 썬지전류 5~50 A 까지는 제한전압비가 2이하로 우수한 특성을 보이다가 100 A 썬지전류 인가시 소자가 파괴되는 현상이 나타난 것이다. 이는 앞의 DC 가속열화 스트레스 특성에서 언급된 것과 같이 기공의 증가로 치밀성이 저하되어 썬지전류의 전도경로가 한정된 곳으로 집중되었기 때문으로 판단된다. Dy_2O_3 첨가량에 따른 자세한 썬지전류, 제한전압, 제한전압비 파라미터를 표 2에 나타내었다.

4. 결 론

본 논문에서는 $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 전기적 특성, DC 가속열화 특성 및 썬지전류 특성을 Dy_2O_3 첨가량에 따라 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Dy_2O_3 를 첨가함에 따라 비직선 지수 (a)는 3.5에서 32.2~51.6 범위로 급격히 증가하였으며, 1.0 mol% 첨가시 51.6으로 최대값을 나타내었다. 그리고 100 A의 썬지전류(I_p)에 대한 제한전압비(K)는 0.5, 1.0 mol%에서 2.18~2.03 범위로 양호한 특성을 나타내

표 2. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터의 방전전류, 제한전압 및 제한전압비 특성 파라미터.

Table 2. The discharge current, clamping voltage, and clamping voltage rate characteristic parameters of ZPCCD-based varistors with various Dy_2O_3 contents.

Dy_2O_3 content	I_p (A)	V_c (V)	K
0.0 mol%	5	156	3.25
	10	168	3.50
	50	206	4.29
	100	224	4.67
0.5 mol%	5	310	1.66
	10	326	1.74
	50	380	2.03
	100	408	2.18
1.0 mol%	5	508	1.58
	10	532	1.66
	50	612	1.91
	100	652	2.03
2.0 mol%	5	716	1.56
	10	760	1.66
	50	890	1.94
	100	-	-

었다. 그러나 DC 가속열화 시험결과 낮은 밀도를 가지는 1.0, 2.0 mol%의 경우 1차 스트레스에서 열폭주가 발생하였으며, 0.5 mol%에서는 4차 스트레스까지 견디며 뛰어난 안정성을 보였다. 따라서 Dy_2O_3 를 0.5 mol% 첨가하는 것이 바리스터 특성평가에 중요한 비직선 지수, DC 스트레스에 대한 안정성 및 제한전압비가 모두 우수하므로 가장 이상적인 첨가량이라 하겠다.

감사의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] ニューケラスシリズ 編集委員會, “半導体セラミクスとその應用”, 學獻社, pp. 109, 1990.
- [2] 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器의特性と評價試驗法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with pra seodymium oxide", Ceram. Bull., Vol. 66, p. 1329, 1987.
- [4] C. W. Nahm, "Microstructure and electrical properties of Y_2O_3 doped $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ based varistor", Mater. Lett., Vol. 57, No. 7, p. 1317, 2003.
- [5] 남준우, 박종아, 김명준, “ $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성,” 전기전자재료학회논문지, 16권, 10호, p. 897, 2003.
- [6] C. W. Nahm, J. A. Park, and M. J. Kim, "Microstructure and electrical properties of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ based varistor ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 39, pp. 307, 2004.