

미량의 Sb_2O_3 를 포함하는 ZnO varistor
계의 특성과 첨가물의 영향

○ 최진희, 진희창, 마재평, 백수현
한양대학교 재료공학과

On the characteristics of ZnO varistor system
containing small amount of Sb_2O_3 and the effects of additives

Jin-Hee choi, Hee-Chang Jin, Jae-Pyung Mah, Su-Hyon Paek
Dept of Materials Eng, Hanyang Univ .

ABSTRACT

In the standard system of low voltage-oriented ZnO varistor, a small amount of Sb_2O_3 was added to improve the nonlinear exponent and then to find the variation of breakdown characteristics, 0.1m/o-SiO and 0.1m/o- TiO_2 , respectively, were added.

We considered relationship between the breakdown voltage of systems and the microstructure.

We found that the system containing 0.1m/o- Sb_2O_3 showed very high nonlinear exponent.

And we found that SiO enhanced breakdown voltage and TiO_2 lowered it.

SiO와 TiO_2 를 각각 첨가하여 전기적 특성을 조사하고 미세구조를 관찰하여 비교 고찰하였다.

II. 실험 방법

1) 시편 제작

저전압용 varistor의 기본조성⁽²⁾에 Sb_2O_3 및 SiO TiO_2 를 첨가하여 표와 같이 조성을 변화 시켰다.

	ZnO	Bi_2O_3	Co_2O_3	MnO_2	Sb_2O_3	TiO_2	SiO
1Sb	bal.	10m/o	1.0	0.2	0.1		
2Sb					0.5		
SbT					0.1	0.1	
SbS					0.1		0.1

Compositions of specimens

I. 서 론

회로보호용 소자인 ZnO varistor에 관한 최근의 연구는 저전압용 소자의 발달로 인하여 낮은 항복전압을 갖는 varistor 개발에 관한 것들이 많았다. 앞서 보고된 바 있는 Seed grain⁽¹⁾, Donor impurity doping⁽²⁾ 등의 방법으로 항복전압을 낮출 수 있었지만 비직선지수 역시 적지 않은 감소를 나타내었다.

한편 비직선지수가 큰 varistor는 미량의 산화물들을 첨가시켜 제작되어지고 있는데, 비직선지수는 grain boundary에 생긴 barrier phase에 관련되어 있다고 알려져 있다. Matsuo⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾에 의하면 Sb_2O_3 첨가에 의해 비직선지수가 크게 높아진 바 있으므로⁽⁴⁾ 본 연구에서는 백, 마, 진등이 제시한 저전압용 varistor의 기본조성에 미량의 Sb_2O_3 를 그양을 다르게 첨가하여 비직선지수를 증가시키고자 하였으며, 아울러 SiO가 비직선지수를 증가시키며⁽⁵⁾ TiO_2 가 항복전압을 감소시킨다고⁽²⁾ 보고하고 있음에 비추어 미량의 Sb_2O_3 를 포함하는 varistor 계에

첨가물들의 양이 매우 적음을 고려하여 3N급 ZnO를 사용하여 원 조성에 따라 정확히 칭량하고, 에틸 알콜과 플라스틱 조각을 담은 플라스틱 용기에 넣어 2시간 혼합 후 건조시켜 분쇄한 다음 700 C에서 2시간 하소시키고 다시 분쇄하여 습식으로 6시간 혼합 하였다. 이어 충분히 건조 시키고 0.5 ton/cm²의 압력을 주어 disc 모양의 시편을 만들었다.

그 다음 Siliconit 전기로에서 300 C/hr의 상승 속도로 1200 C, 1250 C, 1300 C에서 각각 소결한후 노냉하고 600 C에서 공냉하였다.

2) 측정

소결된 시편을 두께 1mm, 직경 7mm 내외가 되게 연마하여 양 면에 Silver paste를 입힌 다음, 350 C에서 2시간 유지시켜 ohmic 전극을 형성시킨후 직류전압을 가하여 10⁻⁹ ~ 10⁻¹ A의 전류를 Keithley 177 multimeter로 측정하였다.

이 결과로써 V-I Plot을 하였고 $I = (V/C)^\alpha$ 에서의 비직선 저항 (V/mm)을 환산 하였고 비직선 지수는 $\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1)$ 로부터 계산하였다. (4)

3) 현미경 조직 관찰

측정을 거친 시편을 $0.05 \mu m$ 의 Al_2O_3 분말을 사용하는 미세연마까지 한 후 1/1000의 $HClO_4$ 수용액에서 30초 동안 etching하여 충분히 세척하고 발린후 Cu를 120 Å정도 증착 시켰다.

그런다음 미세구조를 알아보기 위해 SEM을 사용하여 2000배로 관찰 하였다.

III. 결과 및 고찰

1) 저전압용 varistor 기본조성+미량의 Sb_2O_3 첨가한 계 0.1m% (1Sb) 및 0.5m% (2Sb)의 Sb_2O_3 를 첨가한 경우에 대하여 소결한 온도에 따른 α 값은 그림 1과 같이 나타났다.

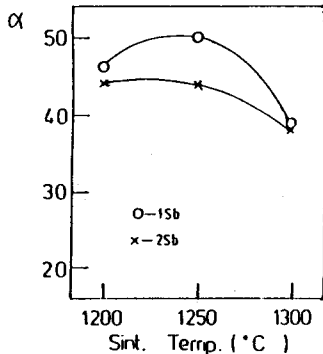


Fig. 1 α values of Sb spcimens with sintering temp.

1 Sb의 경우 α 값이 50에 달하는 높은 값이 나타났으며 2Sb의 경우에도 높은 α 값이기는 하지만 1Sb의 경우 보다는 약간 낮게 나타났다.

C 값은 두 경우 모두 1200°C에서 100 V 정도를 1300°C에서는 대략 70 V의 값을 나타내었다.

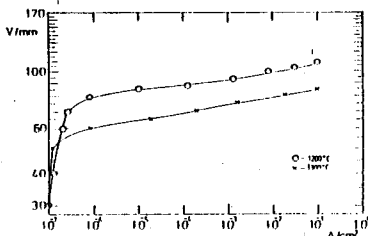


Fig. 2 V-I curves of Sb

그림 2는 1Sb 시편의 1200°C, 1300°C에서의 전압-전류

곡선을 나타내는데 두 경우 모두 항복현상이 두드러지지 leakage current도 거의 없어 varistor 특성이 현저함을 알 수 있었다.

2) 미량의 TiO_2 와 SiO 의 영향

SbT와 SbS 계에 대한 α 와 C 값을 그림 3에 나타내었다.

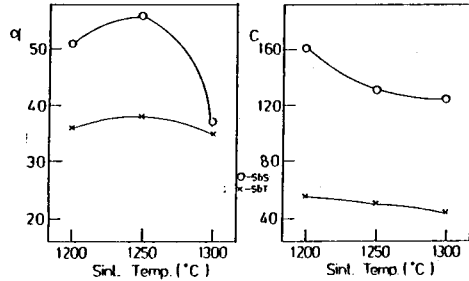


Fig. 3 α, C values of SbT, SbS specimens with sintering temp.

TiO_2 의 경우 α 와 C를 모두 감소시켰지만 α 에 비해 C가 크게 감소하였다. 특히 1300°C에서 소결한 시편은 C가 44 V 정도의 값을 가지나 실제 항복전압은 30 V 정도이고 α 도 35 정도의 높은 값을 나타내므로 저전압용 varistor로는 매우 우수한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

SiO 는 α 값을 약간 증가시켰으며 또한 C 값을 크게 상승시키는 것으로 나타났다. boundary phase에 존재하는 Sb_2O_3 가 grain의 성장을 방해하며(3) SiO 의 첨가로 인하여 첨가물이 많아짐에 따라 grain size가 작아져(4) 높은 C 값이 나타났다고 생각되었다.

저전압용 varistor로서 가장 우수했던 1300°C에서 소결한 SbT 시편들의 소결 시간에 따른 α 와 C를 그림 4에 나타내었다.

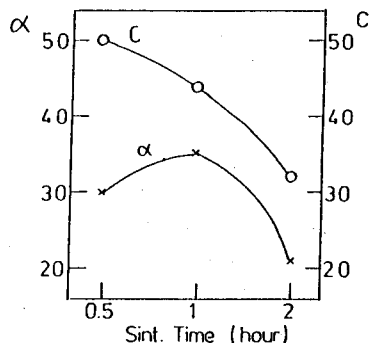


Fig. 4 Properties of SbT with sintering time

30분에서는 barrier phase 형성이 완전히 되지 않으며 2시간소결에서는 barrier phase의 분해로(4) α 가 감소하고 C 값은 소결시간의 증가에 따라 감소하여 1

시간이 가장 적절한 소결 시간임을 알았다.

3) 전압-전류특성 및 미세구조 관찰

그림 5에서 1200°C에서 소결한 1Sb, SbT, SbS의 전압-전류 곡선을 나타내었다.

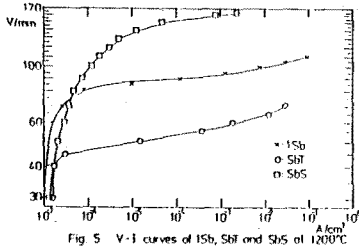


Fig. 5 V-I curves of 1Sb, SbT and SbS at 1200°C

앞에서 상당히 큰 C값의 변화가 있었던 것과 마찬가지로 여기에서도 실제 항복 전압이 1Sb에 비해 SbT의 경우 매우 낮게 그리고 SbS의 경우 높게 나타났다.

세 경우 모두 뚜렷한 항복현상을 나타내나 1Sb, SbT의 경우 leakage current가 아주 작은 반면 SbS는 큰 leakage current를 보였다. 한편 SbT는 1Sb에 비해 upturn이 빨리 나타났다.

항복전압과 grain size와의 관계를 알아보기 위해 동일조건에서 소결한 1Sb, SbT, SbS의 미세구조를 관찰한 결과는 사진(a)(b)(c)와 같았다.



(a) 1Sb



(b) SbT



10 μm

(c) SbS

Photo SEM micrographs

사진에서 grain size는 SbT가 1Sb에 비해 약간 작고 SbS는 약간 작게 나타났다. 이와같은 사실은 앞에서 나타난 전기적인 성질과 일치하고 있다. 즉 미량의 TiO₂가 grain size 증가에 기여를 하여 C값의 감소를 나타내며 본계에서 SiO는 grain growth inhibitor로 작용하여 결국 C값을 상승시키것으로 생각되었다.

IV. 결 론

- 1) 0.1 m/o Sb₂O₃가 첨가된 ZnO-varistor는 대단히 높은 α값을 나타냈으며, leakage current가 작아 항복 특성이 두드러짐을 알았다.
- 2) SiO는 C값을 높였으며 α값도 약간 증가시켜 비직 선지수가 큰 varistor 개발의 여지가 있다고 생각되었다.
- 3) TiO₂의 첨가로 항복 전압을 크게 낮출 수 있었고 α값도 30 이상으로 유지할 수 있어 TiO₂를 첨가한게가 저전압용으로 적합한 varistor 특성을 가짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- (1) K. Eda, M. Inada, M. Matusoka, J. Appl. Phys., Vol 54, No2 1095 (1983)
- (2) 대한전자공학회 추계총합학술대회 논문집, Vol 19, No 2 460 (1986)
- (3) Joe Wong J. Appl. Phys., Vol 46 No4 1653 (1975)
- (4) M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 10 736 (1971)
- (5) 김중문, 진희창, 마재평, 백수현, Si-oxides가 ZnO varistor에 미치는 영향, to be submitted
- (6) Masanori Inada Jpn. J. Appl. Phys., Vol 19 No3 409 (1980)